DIE NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
ARNOLD BERLINER
UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON HANS SPEMANN IN FREIBURG I. BR
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE
UND
ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 18 (SEITE 373—396) | 1. MAI 1925 | DREIZEHNTER JAHRGANG

INHALT:

26

Der Postvertrieb der „Naturwissenschaften" erfolgt von Leipzig aus!

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen in wöchentlichen Heften und können im In und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung, jede Postanstalt oder den unterzeichneten Verlag bezogen werden. Preis vierteljährlich für das In- und Ausland 7.50 Goldmark (1 Gm. = $^{10}/_{42}$ Dollar nordamerikanischer Währung). Hierzu tritt bei direkter Zustellung durch den Verlag das Porto bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelheft 0.75 Goldmark zuzüglich Porto.

Manuskripte, Bücher usw. an
Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, erbeten.

Preis der Inland-Anzeigen: $^{1}/_{1}$ Seite 90 Goldmark, Millimeter-Zeile 0.20 Goldmark. Zahlbar zum amtlichen Berliner Dollarkurs am Tage des Zahlungseingangs.

Für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. — Bei Wiederholungen Nachlaß.

Auslands-Anzeigepreise werden auf direkte Anfrage mitgeteilt.

Klischee-Rücksendungen erfolgen zu Lasten des Inserenten.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24.
Fernsprecher: Amt Kurfürst 6050—53. Telegrammadr.: Springerbuch.
Reichsbank-Giro-Konto: — Deutsche Bank Berlin, Depositen-Kasse C.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Dreizehnter Jahrgang 1. Mai 1925 Heft 18

Über die subjektiven Sternfarben und die Qualität der Dämmerungsempfindung.

Von Erwin Schrödinger, Zürich.

Neulich hat an dieser Stelle Herr Bottlinger[1]) in sehr treffender Weise auf den Widerspruch hingewiesen, welcher besteht zwischen der Temperatur der Fixsterne und der Farbbezeichnung, die wir ihnen geben, im Vergleich mit der Farbbezeichnung irdischer Lichtquellen von bekannter Temperatur. Mir ist vor einiger Zeit der Widerspruch gleichfalls aufgefallen, und es hat sich mir eine Erklärung aufgedrängt, die ich durch einige Versuche, die Qualität der Dämmerungsempfindung betreffend, zu erhärten suchte. Obwohl dieselben noch nicht völlig abgeschlossen sind, möchte ich doch kurz über den Gedankengang berichten, da das Problem einmal zur Diskussion gestellt ist.

Es ist schon oft, so auch von Bottlinger in der erwähnten Note, betont worden, daß „der Begriff Weiß sehr variabel ist". Er verschiebt sich gegen den im gesamten Gesichtsfeld *vorherrschenden* Farbton; wenn wir eine nicht allzu stark gefärbte Brille aufsetzen, bemerken wir nach einiger Zeit kaum mehr etwas davon, daß alle Farben gegenüber ihrem normalen Aussehen verändert sind. Das ist zu einem Teil gewiß auf dieselbe „spezifische Ermüdung" zurückzuführen, die sich in den negativ komplementären Nachbildern äußert; teilweise — und wahrscheinlich zum größeren Teil — handelt es sich aber wohl um eine rein *psychologische* Angelegenheit, eine Verschiebung des Farb*urteils*. Es folgt dies daraus, daß stark gesättigte Farben im Simultankontrast nicht etwa stärker sondern schwächer induzierend wirken als wenig gesättigte — man denke an den bekannten Florversuch.

Die beim Betrachten eines Sternes im Gesichtsfeld vorherrschende Empfindung ist nun normalerweise die des Dämmerungssehens oder, theoretisch gesprochen, die der Stäbchen. Man pflegt sie als „Stäbchenweiß" oder „Stäbchengrau" zu bezeichnen. In Wahrheit ist sie zwar *ein*färbig, aber keineswegs *farblos*, d. h. *nicht* identisch mit einem Grau des Tagessehens, sondern *bläulich*. Daß wir uns dieses Umstandes meist nicht bewußt sind, liegt offenbar an einer Urteilsverschiebung von der oben besprochenen Art. Dann ist aber klar, daß dabei auch das Urteil über die Farbe eines streng foveal gesehenen Sterns — obwohl hier, wie Bottlinger richtig bemerkt, der Dämmerungsapparat nicht *direkt* beteiligt ist — sich gleichwohl mit verschieben wird, und zwar ungefähr in dem Sinne, daß die Sternfarbe der zur Stäbchenempfindung *komplementären* Farbempfindung näherrückt.

[1]) Die Naturwissenschaften 27. Febr. 1925, S. 180.

Was wissen wir nun über den Farbton der Dämmerungsempfindung? Es sei gestattet, uns über diese an und für sich interessante Frage etwas eingehender zu verbreiten, als für den vorliegenden Zweck gerade unumgänglich nötig wäre. Qualitative Versuche von Nagel und v. Kries[1]) haben gezeigt, daß die „Stäbchenfarbe" jedenfalls sehr merklich *blau* ist. Eine quantitative Bestimmung ergab für den *deuteranopen* (sog. grünblinden) Nagel Gleichheit der Dämmerungsfarbe mit $\lambda = 480-485\ \mu\mu$ des Tagessehens. Es muß aber betont werden, daß es sich dabei eigentlich *nicht* um die Bestimmung des *Farbtons*, sondern der *Sättigung* von Nagels Stäbchenempfindung handelt, weil es bekanntlich für den partiell Farbenblinden überhaupt nur *zwei* Farbtöne gibt; das Spektrum ist ihm eine reine Sättigungsreihe von Gelb über Weiß nach Blau. Es muß also für Nagel auch jedes $\lambda < 480$, mit passendem Weißzusatz die Dämmerungsfarbe kopieren.

Die Wellenlänge für normale Personen festzulegen, hat v. Hauer[2]) nach einer eigenartigen und geistvollen Methode versucht. Belichtet man ein größeres (überfoveales) Feld der Netzhaut mit starkem Weiß und setzt die Lichtstärke dann plötzlich herab, so benötigt man zur Erzielung einer Farbengleichung mit einem benachbarten *nicht* vorbelichteten Feld, auf dem letzteren nicht nur — selbstverständlich — *weniger* Weiß, sondern man muß diesem Weiß etwas Blau zusetzen, und zwar findet Hauer $\lambda = 457$, 460, $465\ \mu\mu$ für drei normale Versuchspersonen. Er deutet dies so: während der starken Vorbelichtung sind die Stäbchen ausgeschaltet, und es werden *nur die Zapfen ermüdet*. Nach dem Herabsetzen der Lichtstärke sind bei der sogleich beginnenden Dunkeladaptation die Stäbchen auf dem *ermüdeten* Feld im Vorteil, weil sie hier mit *ermüdeten* Zapfen konkurrieren, auf dem Vergleichsfeld hingegen mit nicht ermüdeten. Der Farbton des Blau ist also die Stäbchenfarbe. Auch wenn diese Deutung zutrifft, bezieht sich der Hauersche Versuch doch auf einen sehr speziellen Fall: kurze und unvollkommene Dunkeladaptation — es steht nicht mehr Zeit zur Verfügung als die Weißermüdung der Zapfen andauert — bei noch starker Beteiligung des Tagesapparates. Auf die Empfindung des *stark* dunkeladaptierten Auges, wie es beim Sternesehen

[1]) Nagel und v. Kries, Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg. **12**, 28 oder v. Helmholtz, Physiol. Optik III. Aufl., S. 295.

[2]) F. v. Hauer, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2a) **123**, 647. 1914.

meistens vorliegt, lassen sich daraus wohl keine sicheren Schlüsse ziehen.

Sich von der Bläue der Dämmerungsfarbe, zunächst rein qualitativ, zu überzeugen, gelingt leicht mit den einfachsten Mitteln. Ich bediene mich dazu zweier rechtwinkelig aneinandergesetzter Messingrohre von etwa 2 cm Durchmesser und je 20 cm Länge, die an der Knickstelle unter 45° eine weiße Fläche enthalten, im übrigen aber mit schwarzem Sammet ausgekleidet und mit zahlreichen Blenden versehen sind. An das eine offene Ende des Röhrensystems wird das Auge mittels einer durchlochten steifen Augenbinde und eines Cameraauszuges aus schwarzem Papier vollkommen lichtdicht angesetzt, das andere Ende dient zur regulierbaren Beleuchtung der weißen Sichtfläche mit geschwächtem Tageslicht, dieses Ende wird durch eine zweite weiße Fläche unter 45° abgeschlossen, der gegenüber das Rohr ein kleines regulierbares Loch hat. Setzt man nun das eine Auge an diese Vorrichtung an, so sieht man nach einigen Minuten Dunkeladaptation bei geöffneten *beiden* Augen inmitten des von dem Hellauge gelieferten Gesichtsfeldes, z. B. des Zimmers, ein Dämmerungsfeldchen schweben, das man am besten in eine dunkle Zimmerecke projiziert und dann bequem mit jeder beliebigen Tagesfarbe vergleichen kann. Sehr frappant ist die relativ große subjektive Helligkeit des Feldes, die durchaus mit den vom Hellauge gesehenen vergleichbar ist. Sehr schön zeigt sich das bekannte Aufleuchten beim Abwenden des Blickes, auch ist die totale Farbenblindheit der Stäbchen durch Vorhalten farbiger Gläser vor das Beleuchtungsfenster leicht zu demonstrieren. Der *Farbton* dieses Feldchens wird von Normalen als ein mattes *rötliches* Blau bezeichnet, etwa wie blasser Flieder. Der Farbeffekt ist noch viel auffallender, wenn man den Versuch des Abends bei künstlicher Beleuchtung anstellt. Für das Dunkelauge ist die Qualität der Beleuchtung natürlich irrelevant, aber die Urteilsverschiebung des Hellauges durch das Gelb oder Rotgelb der künstlichen Lichtquelle vergrößert den Abstand des „Weiß" von der ungeänderten Dämmerungsfarbe.

Um den Farbton quantitativ festzulegen, wurde das Dämmerungsrohr zur binokularen Durchsicht neben ein Spektrometerfernrohr montiert[1]), das statt des Okulars einen Okularspalt mit vorgesetztem Nicol trug. Das Hellauge konnte auf der Stirnfläche eines zwischen Kollimator und Prisma eingebauten zweiten Nicols eine beliebige Spektralfarbe mit seitlich in den Apparat reflektiertem Tageslicht in variablem Verhältnis und variabler Gesamtintensität mischen und so die Farbe des Dämmerungsfeldes — vorausgesetzt, daß sie nicht in die spektrale „Lücke" fällt — kopieren.

Es wurden vier normale Trichromaten untersucht. Diese stellten fast immer eine Wellenlänge kleiner als 430 $\mu\mu$ in der monochromviolетten Endstrecke des Spektrums ein. Innerhalb dieses Gebietes schwankte die Einstellung stark, was selbstverständlich ist, weil sich hier der Farbton im Spektrum nicht mehr ändert. Ein spektroskopisch gut geschulter Beobachter gab an, daß er eher noch ein wenig *mehr rot* in der Vergleichsfarbe wünschen würde, als im Endviolett enthalten ist. Immerhin kamen bei allen Beobachtern vereinzelt auch Einstellungen $\lambda > 430\,\mu\mu$, bis etwa $\lambda = 445\,\mu\mu$ (Indigo) vor, niemals jedoch bis zu einem *grünlichen* Blau. Bei drei von den vier Beobachtern ereigneten sich die Überschreitungen von $\lambda = 430$ nach mehr als halbstündiger Adaptation, doch kann man nicht von einem deutlichen *Gang* sprechen. Ebensowenig war ein deutlicher Einfluß der subjektiven Helligkeit des Dämmerungsfeldes nachweisbar.

Gänzlich abweichend war mein eigener Befund — ich bin anomaler Trichromat, und zwar deuteranomal — „rotsichtig". Subjektiv beurteile ich das Feld grünblau, und dementsprechend liegen auch meine Einstellungen im Cyan, nahe der Fraunhoferschen Linie F. Da in dieser Gegend der Farbton sehr stark variiert, sind sie viel besser reproduzierbar als die der Normalen; dabei zeigt sich ein sehr ausgesprochener Einfluß der subjektiven Helligkeit des Dämmerungsfeldes, bei subjektiv dunklem Feld stelle ich das Vergleichsfeld langwelliger, bei subjektiv hellem Feld kurzwelliger ein, einerlei ob die Helligkeit durch die Beleuchtungsstärke, den Adaptationszustand oder durch mehr oder weniger parazentrale Beobachtung variiert wird. Die äußersten Grenzen der auf diese Weise absichtlich variierten Dämmerungsfarbe waren $\lambda = 484\,\mu\mu$ (bei extrem hellem Feld) und $\lambda = 495\,\mu\mu$ (bei extrem dunklem Feld).

Für unsere gegenwärtige Absicht ist das Verhalten der Anomalen und Anopen natürlich von untergeordnetem Interesse. Für die Normalen sehe ich als gesichert an, daß ihre Dämmerungsfarbe im allgemeinen ein ungesättigtes Rotviolett, vielleicht noch etwas röter als das Endviolett des Spektrums ist, unter gewissen Umständen, die noch nicht völlig geklärt sind, vielleicht gegen Indigo geht, niemals aber nach Grün zieht.

Läßt nun das Vorherrschen dieses Stäbchenblau oder -violett im Gesichtsfeld die beobachteten subjektiven Sternfarben verstehen? Zum großen Teil ja, aber nicht restlos. Daß die weißen Sonnensterne „durch Kontrast" gelb erscheinen müssen, leuchtet ein; ebenso, daß erst Sterne, die erheblich blauer sind, als die Sonne, weiß erscheinen werden. Auch stimmt zu unserer Erklärung ausgezeichnet die Beobachtung BOTTLINGERS, dem α-Lyrae (Temperatur etwa 10 000°) in der Umgebung eines gelbroten Feuers tatsächlich *blau* erschien. Dabei war eben die sonst vorherrschende Stäbchenfarbe durch die Farbe des Feuers ersetzt, und daß gegen diese schon gewöhn-

[1]) Ich möchte Herrn DEBYE, an dessen Institut die Versuche ausgeführt wurden, auch an dieser Stelle herzlich danken.

liches Tageslicht blau wirkt, wissen wir aus dem bekannten Versuch der farbigen Schatten.

Wie steht es aber mit den Rotsternen von 2000 bis 3000°? Hier reicht die Kontrasttheorie allein offenbar nicht aus. Eine subjektive Verschiebung gegen *Rot* auf Grund des Kontrastes gegen die Dämmerungsfarbe ist ausgeschlossen, da wir festgestellt haben, daß diese für normale Trichromaten *keinesfalls gegen Grün* zieht. Auch eine objektive Erklärung erscheint ausgeschlossen, obwohl ja das Licht dieser Sterne wegen der starken Bandenabsorption im kurzwelligen Teil *nicht* genau mit dem einer irdischen Lichtquelle von gleicher Temperatur übereinstimmt. Man überblickt aber leicht, daß die resultierende Farbe dadurch nicht wirklich ins „Tiefrot" rücken kann, auch zeigt der höchst interessante Bottlingersche Versuch mit dem künstlichen Glühlampenstern, daß nicht die Absorptionsbanden die Rötung bewirken, sondern die Art der Betrachtung.

Diese subjektive Rötung erklärt sich nun aber sehr einfach auf andere Weise, nur müssen wir uns von der freilich sehr weitverbreiteten Vorstellung losmachen, es sei die Tagesfarbe eines weißglühenden Körpers, z. B. einer Metallfadenlampe, *wirklich weiß.* Wäre das der Fall, so brauchte man eine solche Lampe nicht erst mit einem ziemlich starken blauen bis grünblauen Filter zu versehen, um sie in eine „Tageslichtlampe" zu verwandeln. Auch nach dem unmittelbaren Urteil erscheint z. B. eine „Philips Argenta", am hellen Tage gebrannt, in einem warmen Goldgelb, d. h. Gelb mit einem deutlichen Zug ins Rötliche — was ich mir von normalen Trichromaten habe bestätigen lassen. Es ist für das Folgende wichtig zu bemerken, daß ein *grünliches* Gelb bei grauer Temperaturstrahlung überhaupt nicht auftritt, die Farbe geht mit steigender Temperatur von Rotgelb über Gelb nach Weiß, ohne daß die Grenze des reinen Gelb gegen Grün zu überschritten wird. Auch scheint es, daß bei Fortsetzung der Reihe über die Sonnentemperatur hinaus wieder keine Farbtöne mit dem Hauptanteil Grün — im Sinne der *Drei*komponententheorie — auftreten, sondern nur grünblaue bis blaue, natürlich wenig gesättigte Töne.

Dies vorausgeschickt, erinnern wir an das seit langem bekannte *Bezold-Brückesche Phänomen*[1]). Es besteht darin, daß die Farbenfolge des Spektrums bei starker Herabsetzung der Lichtstärke eine eigentümliche Veränderung erfährt, indem das Spektrum in drei fast monochrome Bezirke: Rot, Grün und Violett, zerfällt mit zwei sehr schroffen Übergangsstellen zwischen Rot und Grün, Grün und Violett. Am auffallendsten ist *das völlige Zusammenschrumpfen des gelben Bereiches, indem alle rötlichgelben Töne gegen Rot, die grünlichgelben gegen Grün wandern.* Dabei handelt es sich *nicht* etwa um eine Erscheinung des Dämmerungssehens. Tritt *dieses* ein, so *entfärbt* sich ja das ganze Spektrum (bzw. nimmt die Dämmerungsfarbe an). VON KRIES hebt hervor, daß besonders auf *kleinem* Feld und bei möglichstem *Ausschluß* von Dunkeladaptation das Phänomen deutlich ist. Es beruht nach der Dreikomponententheorie darauf, daß bei Herabsetzung der Lichtstärke die beiden schwächeren Grundempfindungskomponenten *unterschwellig* werden und die stärkste allein übrig bleibt, wodurch *jede Farbe derjenigen Grundfarbe sich nähert, die in ihr am stärksten vertreten ist*; dabei muß sie zugleich *an Sättigung zunehmen*, da ja der Mangel an Sättigung oder das „beigemischte Weiß" nach der Dreikomponententheorie auf dem Zusammenwirken der drei Komponenten in gleicher Stärke beruht, und zwar natürlich in der Stärke der *schwächsten* Komponente, während der Überschuß der beiden stärkeren über die schwächste den bunten Charakter der Farbe bestimmt. Auf Grund dieser Vorstellungen konnte F. EXNER[1]) von den vier Schnittpunkten der sog. Grundempfindungskurven, die A. KÖNIG auf ganz anderem Wege gefunden hatte, mittels des Bezold-Brückeschen Phänomens *drei* mit erheblicher Genauigkeit bestätigen.

Die physiologische Erklärung dafür, daß die kühleren Sterne so ausgesprochen rot erscheinen, liegt nun auf der Hand. Durch die äußerste Kleinheit und immerhin recht geringe Lichtstärke des Sternscheibchens, das gleichwohl, sofern es überhaupt farbig erscheint, *foveal* gesehen wird, sind die Bedingungen für das Auftreten des Bezold-Brückeschen Phänomens in idealer Weise erfüllt. Es muß daher eine weitgehende Annäherung an diejenige Grundfarbe stattfinden, die in der Farbe vorherrscht, und das ist bei rötlichem Gelb das *Grundrot.* (Selbst Na-Gelb, das wir kaum noch rötlich empfinden, enthält nach KÖNIG und EXNER noch etwa 33% mehr Grundrot als Grundgrün!)

Daß das so zustande kommende, dem Grundrot mehr oder weniger nahestehende, ziemlich gesättigte Rot durch den Kontrast mit der Dämmerungsfarbe nicht mehr sehr stark verändert wird, ist nach sonstiger Erfahrung zu erwarten; übrigens ist das Grundrot *psychologisch* bekanntlich kein reines Rot, sondern etwas bläulich. Bei „Stäbchenstimmung" dürfte es gerade als reines Rot wirken.

Gelbgrüne, grüngelbe oder blaugrüne Sterne sollten nach dieser Erklärung gesättigt grün erscheinen. Es gibt sie aber wohl nicht, jedenfalls nicht in der normalen Temperaturreihe. An künstlichen Sternen dürfte sich die Behauptung leicht bestätigen lassen. Auch müßte sich zeigen, daß ein *wirklich* weißer Stern, z. B. mit einer guten

[1]) BRÜCKE, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (3) **77**, 1878; F. EXNER, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2a) **111**, 857. 1902; s. z. B. Nagels Handb. d. Physiol. **3**, S. 261. Braunschweig: Vieweg 1905.

[1]) F. EXNER l. c.; s. a. O. STEINDLER, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2a) **115**, 39, 1906; L. RICHTERA, ibid. **122**, 1915, 1913; F. v HAUER, ibid. **123**, 654, 1914.

Tageslichtlampe hergestellt, nicht wie der Bottlingersche Glühlampenstern rot, sondern (durch Kontrast mit Stäbchenblau) gelb aussieht.

Auch das *reine* Blau von α-Lyrae neben dem nächtlichen Feuer ist *ganz* verständlich nur mit Berücksichtigung des Brückeschen Phänomens. Objektiv muß die Farbe eines *A*-Sternes noch ein ziemlich ungesättigtes, etwas grünliches Blau sein.

Könnte man die Helligkeit eines Rotsternes stark erhöhen, so müßte die Sättigung des Rot abnehmen, und es müßte eine Annäherung an Gelb stattfinden. Ich habe diese Bemerkung am *Mars* bei seiner letzten Opposition gemacht, weiß aber nicht, ob sie von normalen Trichromaten bestätigt wird. Übrigens fällt auch auf die paradoxe Tatsache, daß wir „Rotsichtigen" die Rotsterne überhaupt nur so wenig deutlich rot sehen, jetzt einiges Licht. Unsere Anomalie besteht nämlich darin, daß unsere „Grünkurve" der „Rotkurve" angenähert, d. h. gegen lange Wellen verschoben ist. Infolgedessen enthalten alle rotgelben Farbtöne für uns relativ *mehr* Grundgrün und *weniger* Grundrot, das Verhältnis der beiden Komponenten ist der Einheit näher gerückt, als für den Normalen. Da die Bezold-Brückesche Verschiebung auf der Verschiedenheit der beiden Komponenten beruht, ist es klar, daß sie für den Anomalen in diesem Spektralgebiet weniger leicht eintreten und weniger ausgesprochen sein wird, als für den Normalen.

Zusammenfassend scheint es mir, daß die subjektiven Sternfarben durch den Kontrast mit dem Stäbchenblau in Verbindung mit dem Bezold-Brückeschen Phänomen ihre vollkommene Aufklärung finden.

Nachtragsweise möchte ich zur Kontrasttheorie noch folgendes erwähnen. HELMHOLTZ bemerkt einmal in der „Physiologischen Optik", daß man von der Verschiebung des Farburteils bei künstlicher Beleuchtung sich befreien könne, indem man mittels einer innen geschwärzten Röhre ein kleines Feld einer beleuchteten „weißen" Fläche sich ausblendet. Das „Eigenlicht der Netzhaut" auf dem dunklen Hintergrund der Röhrenwand diene alsdann zum Vergleich und lasse die rotgelbe Färbung des Feldes erkennen. Ob nun bei diesem Versuch wirklich schon die Selbsterregung der Netzhaut die Hauptrolle spielt oder vielmehr eine Erregung durch das schwache von der Röhrenwand kommende Licht, möchte ich nicht entscheiden. Jedenfalls halte ich für äußerst wahrscheinlich, daß auch die Farbqualität der wirklichen Selbsterregung mit der Dämmerungsfarbe merklich übereinstimmt, so daß gegen die oben gegebene Erklärung der Sternfarben kaum der Einwand zu erheben ist, das Licht des Himmelsgrundes sei überhaupt zu schwach, um eine merkliche Erregung der Stäbchen hervorzubringen.

Auf die oben erwähnte merkwürdige Verschiedenheit der Dämmerungsfarbe für normale und anomale Trichromaten möchte ich demnächst in anderem Zusammenhang zurückkommen. Sie läßt sich, glaube ich, aus der Verschiedenheit *des Tagesapparates allein* erklären, während die Stäbchenfarbe selbst „in Wirklichkeit" für beide — und wahrscheinlich für alle — Augen die nämliche ist; wird doch auch die spektrale Anregungskurve des Stäbchenapparates bekanntlich durch Farbensinnstörungen irgendwelcher Art nicht im geringsten beeinflußt. Auch die oben am Anomalen gefundene Variation mit der Helligkeit braucht nicht echt, d. h. nicht wirklich eine Variation der Dämmerungsfarbe zu sein, sondern liegt wahrscheinlich an einer Bezold-Brückeschen Veränderung des Vergleichsfeldes. Die Unveränderlichkeit des Stäbchenapparates sowie auch der spezielle Farbcharakter der von ihm vermittelten Empfindung dürften eng mit seiner phylogenetischen Entstehung zusammenhängen[1]).

[1]) C. v. HESS, Ergebn. d. Physiol. 20, 1. 1922 München u. Wiesbaden: J. F. Bergmann. A. VOGT, Züricher Antrittsrede vom 1. Dezember 1923, S. 14ff. (Zürich: Seldwyla Verlag); E. SCHRÖDINGER, Die Naturwissenschaften 12, 925. 1924. Ich ergreife gern die Gelegenheit, um hinsichtlich der Phylogenie des Stäbchenapparates die *Priorität von VOGT* mir gegenüber festzustellen, die mir bei Abfassung der zitierten Note leider entgangen war.

Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie.

Von P. WALDEN, Rostock.

[Schluß[1]).]

i) Racemisierung. Autoracemisierung.

Bekanntlich erleiden die optisch-aktiven Verbindungen unter mannigfachen Bedingungen eine innere Umgruppierung, infolge welcher sie ihrer optischen Aktivität verlustig gehen, d. h. während ihre chemische Zusammensetzung und Konstitution intakt bleibt, werden sie racemisiert. Diese von L. PASTEUR entdeckte Erscheinung und die von ihm geschaffenen klassischen Spaltungsmethoden der racemischen Traubensäure in die d-Weinsäure *und* die l-Weinsäure entsprechen der einfachen Gleichung: 2 d-Mole → (d + l) ← 2 l-Mole.

Die Erscheinungen der Racemisation bieten in mehrfacher Hinsicht ein besonderes Interesse dar, das bis auf die letzte Zeit vorgehalten hat. Einesteils sind es die Phänomene der Racemisierung in ihrer großen Mannigfaltigkeit, in ihrer Abhängigkeit von der Natur der optisch-aktiven Stoffe selbst und von dem Lösungsmittel und den Lösungsgenossen, sowie von den äußeren physikalischen Umständen (Wärme, Licht, Konzentration usw.);

[1]) A. Zur Vorgeschichte. Pasteur. S. 301. B. Das Werk von I. H. VAN'T HOFF und I. A. LE BEL. S. 304—312, 331—336. C. Stereochemie in ihren allgemeinen Folgewirkungen. S. 352.

andernteils ist es aber die theoretische Erfassung der inneren Vorgänge bei dem Vorgang der Racemisation. Formal stellt sich derselbe als der denkbar einfachste Substitutionsvorgang am asymmetrischen Atom dar, bei dem nur eine Ortsänderung oder ein Platzwechsel, ohne einen stofflichen Wechsel der Substituenten, stattfindet,

z. B. l-Antipode C(a)(b)(c)(d) ⇄ d-Antipode C(a)(d)(c)(b) .

Es liegt nahe, die Racemisierung mit den durch Temperatursteigerung bewirkten erhöhten Schwingungen der am asymmetrischen Atom befindlichen Gruppen zu verknüpfen (z. B. A. WERNER). Doch gibt es Verbindungen, die selbst durch mehrtägiges Erhitzen auf 200° nicht racemisiert werden, z. B. Weinsäurediisobutylester (A. F. HOLLEMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 66. 1898), und umgekehrt kennen wir Stoffe, die schon bei gewöhnlicher Temperatur im homogenen Zustande sich racemisieren [*Autoracemisierung* der aktiven Halogenbernsteinsäureester, (WALDEN 1898), aktiven Ammoniumsalze (E. WEDEKIND, 1903), aktiven Metallkomplexsalze (A. WERNER, 1912)]. Die Racemisierungsgeschwindigkeit hängt demnach ab: von der chemischen Natur des aktiven Stoffes, von der Natur des optisch-inaktiven Lösungsmittels und des Lösungsgenossen (ob Salz, Säure oder Base u. ä.), von der Temperatur, Ionenkonzentration u. ä. Ihre Größe kann demnach schwanken zwischen $K > 0$ bis $< \infty$.

Schließlich dürfte eine Erkenntnis des Vorganges der Racemisierung eine Rückwirkung ausüben auf die Erkenntnis der optischen (Waldenschen) Umkehrerscheinungen, worauf bereits McKENZIE und WIDDOWS (Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 708. 1915) hingewiesen haben.

Eine besondere Betrachtung verdient die Racemisierung der Verbindungen mit einer CO-Gruppe und einem beweglichen H-Atom, sowie die Rolle der Hydroxylionen bzw. Alkalien.

Die von MEISSNER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1574. 1897) an der Weinsäure entdeckte katalytische Racemisierung wurde von HOLLEMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 66. 1898) nachgeprüft, auch auf Mandelsäure ausgedehnt und messend verfolgt. Gleichzeitig hat BÖESEKEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 224. 1898) das Problem bearbeitet. Ausführlich hat dann CHR. WINTHER die Frage behandelt (Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 465, 719. 1906).

Die Racemisierungsvorgänge erwiesen sich als Reaktionen erster Ordnung mit Temperaturkoeffizienten von der gewöhnlichen Größenordnung; bei der Alkalikatalyse erschien die Racemisierung durch eine Alkoholatbildung wahrscheinlich. Den eigenartigen Unterschied in der Racemisierungsgeschwindigkeit zwischen *wässerigem* und *alkoholischem* Alkali entdeckte AL. McKENZIE (Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1681. 1915; **115**, 602. 1919): während wässerige KOH den l-Mandelsäureäthylester praktisch ohne Racemisierung zum l-mandelsauren Kalium führt, gibt alkoholisches C_2H_5OK total racemisierten d-, l-Ester.

Zur Erklärung des innermolekularen Vorganges der Racemisierung sind zwei Hypothesen ergiebig herangezogen worden, erstens *die desmotrope* Umlagerung und zweitens die Bildung *von Additionsprodukten*. Die *Arbeitshypothese von der desmotropen Umlagerung* bei Racemisierungen ist seit längerer Zeit im Gebrauch. Es sei nur an KIPPING und HUNTER (Journ. of the Lond. chem. soc. **83**, 1009. 1903) erinnert, welche die Racemisierung der α-Benzylpropionsäure folgendermaßen deuteten $CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH(CH_3)COOH \rightarrow CH_2C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(OH)_2$. (Vgl. auch LOWRY, Brit. Assoc. Report. 1904). Besonders ist durch AL. McKENZIE und WREN (s. nachher) diese Anschauung entwickelt worden und auch FRANKLAND (Journ. of the Lond. chem. soc. **103**, 725. 1913) hat sie vor der Ansicht *über Ionisation* bevorzugt, z. B. im Falle des d-Tropasäureesters:

$$OH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)COOR \rightarrow$$
$$\rightarrow OH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(OH)OR .$$

Auf diese Bildung von räumlich symmetrischem Enol, bzw. der Isomerisation Keto ⇄-Enolform läßt sich auch die leichte Racemisierung von optisch-aktiven Hydantoinen (DAKIN, Chem. Zentralbl. 1910, II, 553) zurückführen:

Ketoform R · CH(—NH—CO—NH—)CO ⇄ Enolform R · C(—NH—CO—NH—)=C · OH

Weitere Beispiele lieferten LEUCHS und WUTKE (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2426. 1913 und **54**, 832. 1921), LENANDER (Sv. kem. Tidskr. **29**, 61. 1917), BAGGESGAARD-RASMUSSEN (1917), LOVÈN und AHLBERG (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **54**, 227. 1921), S. KALLENBERG (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **56**, 316. (1923), s. auch **50**, 90. 1917). Ebenso hatte O. ROTHE (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **47**, 843. 1914) die Racemisierung der Mandelsäure durch eine Enolbildung gedeutet:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot C\!\!\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C : C\!\!\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{matrix} .$$

Eingehend hat AL. McKENZIE (mit BATE, Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1681. 1915), mit H. WREN, (Journ. of the Lond. chem. soc. **115**, 602. 1919), bzw. mit J. A. SMITH (Journ. of the Lond. chem. soc. **121**, 1348. 1922) diese Hypothese an den aktiven Mandelsäureestern, Amiden usw. durch die Racemisierung mit Hilfe von Alkali und Alkaliäthylat studiert. Die Annahme der intermediären Bildung von *Additionsprodukten* bzw. die Enolisierung der CO-Gruppe stehen mit den Versuchsergebnissen im besten Einklang. Sie geben das folgende Reaktionsschema:

$$C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C} \cdot H + C_2H_5OK \longrightarrow C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C} \cdot H$$

(links: $C \cdot NH_2$, O — opt.-aktiv; rechts: $C \cdot NH_2$ mit KO und OC_2H_5 — aktiv)

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C} = C(HO)(NH_2)$$

inaktiv

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C} \cdot H + H \cdot \overset{OH}{C} \cdot C_6H_5$$

($CO \cdot NH_2$ l-Form; $CO \cdot NH_2$ d-Form) — inaktiv

Auch für die α-Sulfondifettsäuren — ähnlich wie es FRANCHIMONT (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 689. 1920) für die Sulfonpropionsäure gezeigt hatte — ist Alkaliüberschuß ein die Racemisierung beschleunigender Katalysator, und R. AHLBERG (Journ. prakt. Chem. **107**, 241. 1924) nimmt ebenso die Zwischenbildung einer Enolform — unter zeitweiliger Aufhebung der asymmetrischen Atome an:

Ketoform → Enolform → Ketoform.
aktiv (symmetr.) inaktiv

Ein wertvolles und eingehendes Studium der Racemisierungserscheinungen, insbesondere bei optisch-aktiven Sulfidsäuren, hat jüngst P. FITGER[1]) durchgeführt. Auf Grund einer kritischen Durchsicht der bereits bekannten Daten und der eigenen Messungen findet FITGER, daß die Racemisierung z. B. der Säuren, erfolgt 1. durch alkalische Medien in Wasser (oder durch Na-Äthylat in alkoholischer Lösung) gewöhnlich infolge einer Keto-Enolumlagerung, wobei die Asymmetrie durch Addition eines Hydroxylions an den Carbonylsauerstoff und nachherige Abspaltung von Wasser zeitweilig aufgehoben wird (s. o. McKENZIE), 2. in neutraler Lösung hauptsächlich infolge der ionisierten Carboxylgruppe und der dadurch ermöglichten Enolisierung der α-Carbonylgruppe, während 3. in saurer Lösung (z. B. bei Zusatz von HCl) die optisch-aktive Säure weniger ionisiert, daher die Racemisierung erschwert ist.

Über die Rolle des *Lösungsmittels* gibt P. WALDEN (in seiner zit. Monographie, p. 160—183) zahlreiche Beispiele, ebenso auch A. GORIS und COSTY (Chem. Zentralbl. **3**, 268. 1922).

Über den Einfluß der *Ionisation des optisch-aktiven Körpers auf die Racemisierung* liegen Beiträge vor von GADAMER[2]) sowie neuerdings von H. MEERWEIN und MONTFORT[3]); die letzteren bringen auch Daten über den Einfluß des indifferenten Lösungsmittels und die Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit (von Isobornylchlorid) von der Dielektrizitätskonstante des Solvens, also von dessen dissoziierender Kraft. — Während für die Racemisierung der optisch-aktiven *Kohlenstoff*verbindungen ein umfangreiches Untersuchungsmaterial vorliegt, sind die Racemisierungserscheinungen der *anderen optisch-aktiven Elemente*, sowie der *anorganischen Komplexsalze* bisher kaum systematisch durchforscht worden.

k) Besondere Fälle. Spaltungsversuche ergeben 100%, nur des einen Antipoden. Asymmetrische Umlagerung (LEUCHS).

Erfahrungsgemäß liefert ein racemischer Körper bei der Spaltung (Krystallisation) mit Hilfe einer optisch aktiven Verbindung neben dem einen (schwerer löslichen) Antipoden auch den anderen leichter löslichen Antipoden. Auffallenderweise erhielten POPE und PEACHEY (Chem. Zentralbl. **1**, 655; **2**, 34. 1900) bei der Spaltung des inaktiven *Methyl-äthyl-n-propyl-Zinn-d-Camphersulfonats* durch fortgesetztes Eindampfen nur das krystallinische Salz der Rechts-Zinnbase, so daß die zugehörige l-Base vollständig in die d-Base umgewandelt wurde. Auch GADAMER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **258**, 171 ff. 1919) erhielt bei der Spaltung der inaktiven *Cantharolsäure* durch das Brucinsalz nur die l-Säureform.

Die ähnliche Erscheinung haben auch W. H. MILLS und A. M. BAIN beim Oxim der 4-Cyclohexanon-carbonsäure (Journ. of the Lond. chem. soc. **97**, 1866. 1910) und A. WERNER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3061. 1912) beim Trioxalato-chromiat $[Cr(C_2O_4)_3]R_3$ beobachtet.

Zur Deutung dieser Fälle wurde eine leicht erfolgende Autoracemisierung der Alkaloid-(oder Säure-)salze der betreffenden Stoffe in gelöstem Zustande, etwa bei erhöhter Temperatur, angenommen. Eine theoretische Aufklärung dieser interessanten Fälle hat R. WEGSCHEIDER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **55**, 764. 1922) gegeben, indem er bei der stattfindenden Umlagerung des einen asymmetrischen Bestandteils in den anderen zwei Arten unterscheidet. Entweder tritt die Umlagerung bei den Verbindungen der optischen Antipoden mit dem aktiven Reagens ein, oder diese Verbindungen sind in Lösung teilweise dissoziiert, und die Umlagerung vollzieht sich an den vorhandenen freien Antipoden, was dann einer eigentlichen Racemisierung entspricht.

Einen tieferen Einblick in den *inneren* Vorgang solcher Umlagerung gewähren die interessanten Fälle „asymmetrischer Umlagerung", die H. LEUCHS (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2425. 1913 und **54**, 830. 1921) entdeckt hat. LEUCHS und WUTKE (1913) fanden, daß das Brucinsalz des α-(Benzoyl-o-carbonsäure)-β-hydrindons beim Krystallisieren aus kaltem Aceton ausschließlich die nach rechts drehende Säure gab. In diesem Körper ist ein bewegliches Wasserstoffatom am asym-

[1]) P. FITGER, Racemisierungserscheinungen usw., Lund, 1924 (Verlag Chemie, Leipzig).

[2]) GADAMER, Journ. prakt. Chem. (II) **87**, 312. 1913.

[3]) H. MEERWEIN und MONTFORT, Liebigs Ann. d. Chem. **435**, 207. 1923.

metrischen C-Atom vorhanden, das letztere ist mit einer Ketogruppe verbunden, — es liegt demnach die Möglichkeit einer Enolisierung vor, und zwar unter Verlust des asymmetrischen C-Atoms:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2—CH—CH_2\\ \quad\quad\quad\;|\quad\;\;|\\ CO_2H\;\;CO—C_6H_4\end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}CH_2—C———CH_2\\ \quad\quad\quad\;\|\quad\quad\;|\\ CO_2H\;\;C(OH)—C_6H_4\end{cases}$$

– Keto-Form. Enol-Form.

Krystallisiert nun das Brucinsalz der vorhandenen oder aus der Enolform entstandenen d-Ketosäure aus, so kann nur das Salz der l-Ketosäure enolisiert werden.

Krystallbildung ← d-{Ketosäure-Salz}-l →
→ Enolsäure-Salz.

Das Enolsäure-Salz kann aber nur zu d-Salz ketisiert werden, da das Gleichgewicht l-Ketosäure-Salz $\overset{(\leftarrow)}{\rightarrow}$ Enolsäure-Salz $\overset{(\leftarrow)}{\rightarrow}$ d-Ketosäure-Salz → → Krystallbildung stets zugunsten der Bildung des schwer löslichen d-Salzes verschoben wird. Die Umwamdlung der l- in die d-Form erfolgt also *nicht* über den Racemkörper, sondern über einen Stoff ohne asymmetrisches C-Atom.

Einen ähnlichen Fall fand Leuchs (1920) bei der *Hydrocarbostyril-β-Carbonsäure*, bei der die Bildung von Ketoform neben Enolform möglich ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2—CH\cdot COOH\\ \quad\quad\quad\;|\\ NH—CO\end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}CH_2—C\cdot COOH\\ \quad\quad\quad\;\|\\ NH—C\cdot OH\end{cases}$$

Ketoform[1]) (asymm. C). Enolform.

Das Chininsalz gab hier beim Auskrystallisieren aus Methylalkohol zu 100% nur die rechtsdrehende Säure ($[\alpha]_D = +56{,}4°$).

Beide Säuren unterliegen leicht einer Autoracemisierung (wohl infolge der Enolbildung).

l) Sterische Hinderungen.

In aller Kürze sei hier auch des Fragenkomplexes gedacht, für welchen V. Meyer (1894) die Bezeichnung ,,sterische Hinderungen" gegeben hat (Zeitschr. f. physikal. Chem. **21**, 149. 1896, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1586. 1894). Bekanntlich schloß V. Meyer aus der verschiedenen Schwierigkeit der Esterbildung aromatischer Säuren, daß die Erschwerung eine Folge der Raumerfüllung der dem COOH benachbarten Gruppen sei. Die sehr zahlreichen Einzelbeobachtungen und Serienmessungen haben in der Folgezeit jene ,,sterische Hinderung" an vielen Stellen, bei den verschiedenartigsten Reaktionen und in den mannigfaltigsten Körperklassen als hemmendes Moment erblickt. Teils beim Eintritt oder unzulänglichen Verlauf von chemischen Reaktionen, teils für die labile Natur gegebener Verbindungen. Das wissenschaftliche Interesse für diese Frage ist lebendig und nimmt mit der Ausdehnung der experimentellen Forschung immer zu. Die Zahl der anzuführenden Fälle nur aus der jüngsten Zeit würde schon zu viel Raum beanspruchen. Man fand sie in überbrückten Ringen (Campher, J. Bredt), bei der Metylierung der Kohlenhydrate (Polyamylosen, Irvine, H. Pringsheim und Macdonald, 1924), bei der Addition an tertiäre aromatische Amine (J. v. Braun, 1913ff.), bei der Oximbildung aus Ketonen (E. Beckmann 1923), bei der katalytischen Hydrierung (G. Vavon 1923), bei der Nitrierung (A. Forster 1922), bei der Veresterung von Carbonsäuren (W. A. Noyes 1921) und Sulfosäuren (C. F. van Duin 1921) usw., wobei teils eine befriedigende, teils eine der theoretischen Forderung entgegengesetzte Wirkung beobachtet wurde.

Trotz der Fülle der Beobachtungen fehlt noch immer eine gesetzmäßige Form für diesen Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Reaktionsverminderung. Es liegt auch wohl wenig Aussicht vor, diese quantitative Form der Abhängigkeit zu finden, da ja das sterische Moment nur eines der zahlreichen mitbestimmenden ist. Die *chemische* Natur der Gruppen, das Lösungsmittel, der chemische Charakter des Endproduktes, molek. Deformationen usw. spielen sicherlich mit.

Es liegt kein Grund vor, diese sterischen Faktoren nicht auch auf die Vorgänge in der lebenden Zelle zu übertragen. H. Pringsheim (Naturwissenschaften **7**, 319. 1919) hat die spezifischen Anpassungen der *Mikroorganismen* diskutiert. Es wurde auch versucht, *biochemische* Prozesse zu den sterischen Hinderungen und zur Komplexsalzbildung in dem Organismus in Beziehung zu bringen (O. Baudisch, 1921).

m) Asymmetrische Synthese[1]).

In seinen im Jahre 1860 gehaltenen Vorträgen sagt L. Pasteur u. a. folgendes, das die Beziehung der optisch-aktiven Weinsäuren zur Physiologie beleuchtet: ,,Et ainsi se trouve introduite dans les considérations et les études physiologiques l'idée de l'influence de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, de ce grand caractère qui établit peut-être la seule ligne *de démarcation bien tranchée que l'on puisse placer aujourd'hui entre la chimie de la nature morte et celle de la nature vivante* . . ." Und im Jahre *1874* (Cpt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 1517. 1874) kommt der Meister wieder auf den wesentlichen Unterschied zwischen den Synthesen in den Pflanzen und im chemischen Laboratorium zurück, indem er gleichzeitig auf die Ursachen hinweist: ,,Les végétaux produisent des substances dissymétriques simples à *l'exclusion de leurs inverses* (d. h. der racemischen Formen), *contrairement à ce qui a lieu dans les réactions dans nos laboratoires* . . . Quelle peut être la nature de ces actions dissymétriques? Je

[1]) Hier kommt noch ein asymmetrisches 3-wertiges N-Atom vor.

[1]) Literaturnachweise finden sich z. B. bei K. Fajans, Zeitschr. f. physikal. Chem. **73**, 25. 1910; W. Pastanogoff, Zeitschr. f. physikal. Chem. **112**, 448. 1924; Al. McKenzie und N. Walker, Journ. of the Lond. chem. soc. **121**, 349. 1922; G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 456. 1923. S. a. Byk, Naturwissensch. **13**, 17. 1925.

pense, quant à moi qu'elles sont de *l'ordre cosmique* . . ." —

Diese Werte erschienen im Gründungsjahre der Stereochemie. Was hat nun diese zur Bestätigung oder Widerlegung der obigen Ansichten PASTEURS aufzuweisen?

Zuerst wollen wir die *kosmischen Kräfte* besprechen, die nach PASTEUR jene Asymmetrie hervorrufen sollen. Es ist nun zu notieren, daß PASTEUR sie im Sonnenlicht und im starken magnetischen Felde vermutete; die von ihm angestellten Versuche ergaben aber ein negatives Resultat (erst viel später teilte PASTEUR dieselben mit: Rev. scientif. (3) 7, 3. 1884).

Es war dann J. H. VAN'T HOFF, der das Problem der asymmetrischen Synthese, insbesondere „*der absoluten asymmetrischen Synthese*" neu belebte. Können wir optisch dauernd aktive Stoffe aus optisch inaktiven Komponenten und ohne Anwendung schon vorhandener optisch-aktiver Stoffe oder stereochemischer spezifischer Katalysatoren, lediglich durch Einwirkung asymmetrischer äußerer physikalischer Kräfte darstellen? VAN 'T HOFF wies darauf hin, daß eine solche Synthese möglich sein dürfte „. . . bei unsymmetrischen Versuchsbedingungen, bei Umwandlungen z. B., die durch die Wirkung des rechts — oder links — zirkular — polarisierten Lichtes stattfinden . . ."

Die seitdem, im Laufe von 3 Jahrzehnten angestellten Versuche haben uns *keine* Bestätigung dieser Ansicht gebracht. Die Wirkung des *magnetischen Feldes* benutzten BOYD (1896), J. MEYER (1904), Ph.-A. GUYE (1909) die Resultate waren negativ. Das *zirkularpolarisierte Licht* wurde, z. B. von MCKENZIE, zur Spaltung von racem. Salzen herangezogen (1895). HENLE und HAAKH (1908) wiederum erstrebten eine Aktivierung beim asymmetrischen Abbau, FREUNDLER (1907) und PIRAK (1922) suchten die asymmetrisch-aktivierende Beeinflussung beim Aufbau, am ausführlichsten untersuchte G. BREDIG (l. c. 1923) dieses Phänomen, indem er die *asymmetrische Molekel* selbst [nicht die farbigen Metallradikale, wie bei COTTON (1896) und BYK (1904)] zum primären Empfänger und Träger der zersetzenden Wirkung des polarisierten Lichtes machte. In allen Fällen traten wohl die erwünschten Abbaureaktionen auf, jedoch zeigten die synthetisierten (asymmetrischen) Endprodukte *keine* Spur von optischem Drehungsvermögen[1]).

Im Angesicht dieser Mißerfolge kann die Frage aufgeworfen werden: ist die Problemstellung überhaupt richtig? Ist die Voraussetzung den Tatsachen entsprechend, daß die Natur (Pflanze) nur die optischen Individuen und nicht zugleich die racemischen Formen produziert? Vollzieht die Natur tatsächlich ihre Synthese nur aus optisch-inaktiven Komponenten ohne Mitwirkung von *schon vorhandenen*, in den Zellen von Anfang an gegebenen optisch-aktiven Stoffen?

Die Antwort auf diese Fragen wird aus dem Folgenden sich ergeben:

Von J. H. VAN 'T HOFF (Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 30. 1894) war als Weg zur asymmetrischen Synthese einer aktiven Verbindung aus *symmetrischem* Material die Anwendung eines optisch-aktiven *Lösungsmittels* in der Rolle eines Katalysators vorgeschlagen worden.

E. FISCHER wiederum wies auf die „*stereochemische Spezifizität*" *der Fermente* hin, die auf struktur-chemisch identische, aber stereochemisch verschiedene Substrate verschieden wirken, indem sie etwa wie *ein Schloß zum Schlüssel* passen müssen, und erhoffte von der experimentellen Prüfung dieses Bildes für die nächste Zukunft greifbare Resultate (Zeitschr. f. physiol Chem. **26**, 60. *1898* und Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2992. 1894).

Beide Ideen haben als wissenschaftliche Keime für eine ganze Reihe bedeutsamer Untersuchungen gedient. Das *optisch-aktive Lösungsmittel* wurde z. B. von TOLLOCZKO (1896), H. GOLDSCHMIDT und COOPER, P. WALDEN, F. S. KIPPING, E. und O. WEDEKIND, R. W. BALCOM (1908) zu den teils aufbauenden, teils abbauenden Versuchen benutzt, hierbei wurden aber *keine* optisch-aktiven Produkte erhalten.

Dann hat insbesondere W. MARCKWALD (1899, 1901) einen *neuen Weg* gewiesen: unter intermediärer Verwendung von optisch-aktiven Stoffen wird auf Grund der Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit dieses aktiven Stoffes mit den

[1]) *Photosynthese von Zuckern.* Durch die Untersuchungen von MOORE und WEBSTER (1914, 1918), insbesondere von E. Ch. C. BALY und Mitarbeitern (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 1025. 1921) ist erwiesen worden, daß aus Kohlensäure CO_2 und Wasser photokatalytisch, durch Licht von der Wellenlänge $\lambda = 350\,\mu\mu$, in Stufenreaktion Formaldehyd und daraus reduzierender *Zucker* synthetisiert werden kann. Hiernach hat es fast den Anschein, daß wir dem in der Pflanze sich vollziehenden synthetischen Aufbau von asymmetrischen Molekeln im Modell äußerst nahe gekommen sind. Ist dieses nun eine totale asymmetrische Synthese? Dazu fehlt noch *ein* Beweisglied, nämlich die Bestimmung der *optischen Aktivität* dieser synthetischen Zucker. Bis dieser Beweis erbracht ist, müssen wir die Frage nach der „*totalen asymmetrischen Synthese*" als *noch nicht* gelöst betrachten. — Unlängst hat BALY mit seinen Mitarbeitern HEILBRON und STERN (Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 185. 1923), s. auch (**121**, 1078. 1922), photosynthetisch aus Kohlensäure und Ammoniak (bzw. Ammoniumnitrat), bzw. aus aktivierten Formaldehyd mit Ammoniak, neben Pyridin, Piperidin, Methylamin auch ein typisches Alkaloid erhalten. Dieses erwies sich auf Grund eingehender chemischer und physiologischer Prüfung als Coniin. Die Autoren sagen: „. . . das photosynthetische Alkaloid und das natürliche Alkaloid (Coniin) sind genau ähnlich (exactly similar) in all ihren Eigenschaften und Reaktionen" (l. c. 194). Und doch müssen wir auch hier die für uns so wesentliche Angabe als fehlend hervorheben, nämlich: die optische Aktivität. Bekanntlich ist das natürliche Coniin meist rechtsdrehend. — H. A. SPOEHR (Journ. of the Lond. chem. soc. **45**, 1184. 1923) konnte bei Wiederholung der Versuche BALYS *keine* Formaldehydbildung nachweisen. Vgl. dazu BALY (Nature **111**, 323. 1923.)

einzelnen Komponenten der racemischen (d-, l-) Verbindung die *eine* Form des letzteren schneller, in vorwiegender Menge sich bilden, z. B. inaktive (d-, l-) Mandelsäure wird mit l-Menthol verestert, wobei die d-Mandelsäure schneller reagiert, demnach im Reaktionsgemisch, nach Entfernung des l-Menthols, eine optisch-aktive (d-)Mandelsäure vorwaltet. MARCKWALD und AL. MCKENZIE haben dieses Prinzip vielfach variiert und mit Erfolg verwendet (s. auch das Verfahren von SHIMOMURA und J. B. COHEN (1921), und die optische Spaltung der Traubensäure durch aufgelöste aktive Äpfelsäure: AL. MCKENZIE und Mitarbeiter [1922 u. 1923][1]). Daß eine solche partielle asymmetrische Synthese auch bei den Wernerschen Komplexsalzen gelingt, kann aus den Versuchen von A. SMIRNOW (1920) gefolgert werden.

Das Prinzip der *spezifischen Fermentwirkung* ist von besonderer Bedeutung geworden.

Daß die *Ferment*molekeln optisch-asymmetrisch gebaut sein dürften, ist eine Ansicht, die heute nach dem Vorgange von E. FISCHER (1894) und VAN 'T HOFF als festbegründet gelten kann. Diese stereochemische Spezifizität der Fermente kann sowohl in deren *abbauenden*, als auch in der *aufbauenden* synthetischen Wirkung sich äußern (vgl. z. B. die Untersuchungen von E. FISCHER, ABDERHALDEN, L. ROSENTHALER).

Schon *1894* (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2993. 1894) *konnte* E. FISCHER, als er vom Enzym und Glucosid das Bild vom Schloß und Schlüssel prägte, auf Grund seiner Versuche sagen, „. . . *daß der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Tätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in bezug auf molekulare Asymmetrie tatsächlich nicht besteht.*"

Biochemische Spaltungsversuche von inaktiven d-, l-Verbindungen durch Pilzwucherungen u. a. haben nun ergeben, daß von ein und demselben Pilz beide optischen Antipoden angegriffen werden, jedoch nur mit verschiedener Geschwindigkeit (vgl. die Untersuchungen von AL. MCKENZIE und HARDEN (1903), s. a. E. SCHULZE und BOSSHARD; R. O. HERZOG und MEIER; F. EHRLICH; H. PRINGSHEIM; CONDELLI u. a.)

Nach S. CONDELLI wird l-Äpfelsäure vom Hühnercholerabacillus leicht zerstört, während die racemische Form erst nach 2 Monaten angegriffen wird; die racemische Glycerinsäure wird von Penic. glauc., Rhycopus nigricans, Bac. Fitzianus u. a. asymmetrisch abgebaut, indem rechtsdrehende Säure nachbleibt, dagegen hinterlassen B. coli commune, B. acidi lactici Hueppe, Aspergillus nigr. u. a. mehr oder weniger stark linksdrehende Gemische. Von den 2 enantiomorphen Asparaginen wird vorwiegend das süßschmeckende rechtsdrehende angegriffen, während bei der racemischen Asparaginsäure umgekehrt die linksdrehende Säure zerstört wird. Bei genügend *langer „Anpassungszeit"* wird von der inaktiven Mandelsäure durch Asperg. n. vorwiegend die l-Säure zerstört. *Auf Grund seiner Untersuchungen verneint der Verf. die Theorie* PASTEURS *über die Asymmetrie der Lebensfunktionen und nimmt an, daß der Organismus stets beide Antipoden in gleichem Verhältnis synthetisiert und nur beim Abbau Konfigurationsunterschiede berücksichtigt* (Chem. Zentralbl. **1**, 1202. 1922).

Daß es *nicht direkt die Lebensfunktionen*, sondern die chemischen Affinitätskräfte der Molekeln des Bakterieninhalts sind, welche asymmetrische Effekte hervorrufen, dürfte auch aus den Versuchen von TOKIO MITO (Chem. Centralbl. **3**, 130. 1923) gefolgert werden: *abgetötete* Bakterien vermochten ebenfalls die asymmetrische Spaltung von racemischen Polypeptiden hervorzurufen.

Und noch ein anderes, das für die Rolle der Gewöhnung und Anpassung der lebenden Zellen spricht. Mit Hilfe der *nicht* in der Natur vorkommenden synthetischen Aminosäuren mit > 6 C-Atomen haben E. ABDERHALDEN und S. GLAUBACH (Fermentforsch. **6**, 348. 1923) den Nachweis geführt, daß die spezifische Einstellung der Zellen auf nur eine optisch-aktive Komponente racemischer *Aminosäuren nicht auf die in der Natur* vorkommenden Verbindungen beschränkt ist, da die Hefezellen die α-Aminoheptansäure unter *Schonung der C-Verbindung zerlegten.*

Schließlich noch einige Tatsachen, die der Annahme PASTEURS von der *ausschließlichen Produktion nur der asymmetrisch-aktiven Formen* durch die Pflanzen widersprechen. Man trifft in der Natur oftmals *beide* optischen Antipoden, d. h. die d-Form ebenso wie die l-Form, z. B. bei den beiden aktiven Asparaginen, oder bei dem d- *und* l-Pinen; oder aber die optisch aktiven Formen kommen neben der inaktiven (d, l) Form vor: aktives natürliches Limonen und natürliches (inaktives) Dipenten, oder aktives und inaktives Coniin (oder auch Methylconiin), oder die Natur synthetisiert *nur* die racemische Form (z. B. Atropin) und überläßt der Chemie die Synthese der aktiven Modifikation.

Wir können aus allem den Schluß ableiten, daß die „Natur" keine besonders bevorzugten Formen hat, oder *kein Privileg auf die ausschließliche Herstellung* von nur d- oder nur l-Formen optischer Individuen kennt. *Bakterien, Enzyme* u. a. vermögen beide Antipoden zu assimilieren, und entsprechend den äußeren Bedingungen — sich vorzugsweise an die eine oder die andere zu gewöhnen.

Eine Stütze dieser Anschauungen können wir in den Forschungen G. BREDIGS und seiner Mitarbeiter, insbesondere K. FAJANS erblicken. G. BREDIG hat nachgewiesen, *daß ganz ähnliche stereochemisch spezifische Wirkungen*, wie sie infolge der stereochemischen *Spezifizität der Enzyme* hervortreten, auch von *gewissen chemischen Individuen* (deren Zusammensetzung bekannt ist, z. B. optisch-aktive Basen) ausgeübt werden, d. h. *dass optisch-aktive Katalysatoren als chemisches Modell für die Enzymwirkung dienen können.* Da nun für

[1]) S. a. H. WREN und HUGHES, Journ. chem. soc. **125**, 1739. 1924.

Katalysatoren in mehrfachen Fällen die Bildung von *Zwischenverbindungen* aus Katalysator und Substrat wahrscheinlich gemacht worden ist, so kann auch die Fermentwirkung in analoger Weise über die Bildung von Zwischenverbindungen verlaufen. Da ferner die *optisch*-aktiven Isomeren in ihrem Verhalten zu den *optisch*-aktiven Katalysatoren nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden sind, so folgt, daß auch die stereochemische Spezifizität der Fermente zu den verschiedenen optischen Isomeren (in der d-, l-Verbindung) nur *in Gradunterschieden* bestehen, also *nicht* ausschließlich — wie Schloß und Schlüssel — nur den *einen* Antipoden betreffen kann. (Vgl. die Untersuchungen von G. Bredig, K. Fajans, Creighton, Fiske, Pastanogoff).

Und nun zurück zu den anfangs zitierten Ansichten Pasteurs und zur Frage *nach der ,,absoluten asymmetrischen Synthese.''* Die ,,Natur'' synthetisiert dann ihre optisch-aktiven Körper unter Bedingungen, die dem obigen Modell durchaus ähneln: sie arbeitet in einem Milieu, *das von vornherein optisch-aktive* (asymmetrische) *Komponenten — als Bausteine der Zellen —* enthält, und mit *diesen optisch-aktiven Katalysatoren dirigiert sie die Synthese optisch-asymmetrisch. Lassen wie dies gelten, dann fallen die Schranken zwischen der Natur und der Chemie in der Synthese,* dann gilt *nicht* das obige Wort Pasteurs, sondern dasjenige Diderots:

,,La chimie est imitatrice et rivale de la nature; son objet et presque aussi étendu que celui de la nature même.''

n) Induzierte Asymmetrie.

Eine ganz abweichende Methode der asymmetrischen Synthese, die zugleich eine abweichende Theorie der Isomerie von Äthylenderivaten in sich schließt, wollen die Versuche von E. Erlenmeyer jun. dartun. Dieselben rufen hinsichtlich der experimentell-technischen Seite (meist handelt es sich nicht um einheitliche Reaktionsprodukte), sowie der theoretischen Schlußfolgerungen zahlreiche Bedenken hervor. Erlenmeyer nimmt in den asymmetrischen Molekeln ,,eine der magnetischen Energieform zu vergleichende Kraft'' an, ,,die einerseits induzierend, andererseits durch Anziehung oder Abstoßung auslesend wirkt.'' Mit Hilfe dieser ,,asymmetrischen Induktion'' will Erlenmeyer rechts- bzw. linksdrehende *Zimtsäure* (z. B. beim Zusammenschmelzen mit Weinsäure) erhalten haben, ebenso einen optisch-aktiven Benzaldehyd darstellen usw. (Vgl. Biochem. Zeitschr. **43**, 445. 1912; **64**, 296, 366, 382. 1914; **97**, 198, 245, 255. 1919; **103**, 79. 1920; **133**, 52. 1922.)

Wenngleich diese Versuche nicht unschwer eine andere Deutung finden können, ohne die bisherigen stereochemischen Grundvorstellungen dabei zu verlassen, so sollten sie immerhin nachgeprüft werden, um die ,,asymmetrische Induktion'' entweder als überflüssig, oder als befruchtend zuerweisen. Die von E. Wedekind (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3172. 1914) ausgeführte Nachprüfung des aktiven Benzaldehyds hat dessen Nichtexistenz ergeben, indem die beobachtete Linksdrehung durch eine Verbindung des Benzaldehyds mit Weinsäure bewirkt wird. Infolgedessen hat E. Erlenmeyer (Biochem. Zeitschr. **66**, 509. 1914) die Annahme von einer dauernden Existenz aktiver Benzaldehydmolekeln nahezu fallen lassen.

Die Hypothese von der induzierten ,,Asymmetrie'' hat jedoch in allerletzter Zeit eine eigenartige Wiederbelebung erfahren, und zwar durch die Abhandlung von T. M. Lowry und E. E. Walker (Nature **113**, 565. 1924) über ,,*induzierte Asymmetrie von ungesättigten Radikalen in optisch-aktiven Verbindungen.*'' Es können chromophore Gruppen eine ,,induzierte Asymmetrie'' aufweisen, indem sie selbst optisch aktiv werden, wenn sie genügend eng mit einem asymmetrischen Komplex verbunden sind. Alsdann können chromophore Gruppen direkt zu dem optischen Drehungsvermögen der Molekel beitragen. Die Ungleichheit der zwei Bindungen einer Doppelbindung (wie z. B. in den Campherserien ersichtlich ist) im Zusammenhang mit der polaren Auffassung, daß die Aktivierung einer Doppelbindung schließlich zu einer vollen Sprengung oder Ionisation einer der zwei Bindungen führt, ergibt ein Verschwinden der Symmetrie. Bohrs Atomtheorie sieht ebenfalls Möglichkeiten für die Entwicklung der Asymmetrie bei gesättigten Gruppen ($: CH_2$; $: C(CH_3)_2$; $: CBr_2$), sowie in ungesättigten Gruppen $: CO$, $: C : C :$ vor, wenn sie in eine asymmetrische Umgebung gebracht werden, wobei die optische Aktivität nur unter Bedingungen auftreten wird, die zur Bildung einer ungleichen Menge der zwei enantiomorphen Formen führen. Induzierte Asymmetrie kann nur dann eine beträchtliche Rotation hervorbringen, wenn sie auf ungesättigte oder chromophore Gruppen sich erstreckt[1]).

D. Schlußbetrachtung.

Noch einige Fragen drängen sich uns auf und fordern eine Antwort: Sind die stereochemischen Theorien gegenwärtig, vom Standpunkt *der Atomphysik* und der Lehre von der *Elektronen* noch berechtigt? Sind sie in der Hand der *Chemiker* noch produktiv?

Wenn wir heute, nach Ablauf von 50 Jahren exakten naturwissenschaftlichen Fortschrittes, zurückblicken auf das im Jahre 1874 von J. H. van 't Hoff rein apriorisch aufgestellte räumliche Modell des Kohlenstoffatoms, d. h. auf das *reguläre Tetraëder*, das als Symbol diente, und gleichzeitig uns vergegenwärtigen, daß durch die Entdeckungen eines v. Laue und Braggs mit Hilfe der wunderbaren *Röntgenstrahlen* auf physikalischem Wege Photogramme der inneren Anordnung der Atome in einem Krystall erhalten werden können, so ist

[1]) Vgl. auch die Betrachtungen von J. Lifschütz, Zeitschr. f. physikal. Chem. **105**, 27. 1923.

die Frage selbstverständlich: *wie stimmt dieses mit dem geistigen Auge geschaute tetraëdrische Grundbild des Kohlenstoffatoms mit* dem realen *Röntgenphotogramm* überein? Dank den Untersuchungen von DEBYE lautet die Antwort kurz und bündig: „*Es gibt nur zwei chemische Erscheinungsarten des Kohlenstoffs: das tetraëdrisch strukturierte Diamantgitter, der Urtypus der aliphatischen Verbindungen des Kohlenstoffs, und das sechseckig aufgebaute Graphitgitter, das Urbild aller aromatischen Kohlenstoffverbindungen*[1])!" Tiefe Ehrfurcht erfüllt uns gegenüber dem genialen Geist, der als ein Seher 1865 das Modell des aromatischen Benzolrings der Chemie schenkte, und vor seinem nicht minder großen Schüler, der 1874 das Kohlenstofftetraëder ersann: In stiller Dankbarkeit gedenken wir heute beider toten Schöpfer, KEKULÉS und VAN 'T HOFFS. Stolze Freude empfinden wir über diese Macht der chemischen Phantasie, und mit Zuversicht wollen wir Lebenden der Weiterentwicklung unserer schönen chemischen Wissenschaft entgegensehen! Doch gehen wir noch weiter.

Das räumliche Bild des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in LE BEL-VAN 'T HOFFS Theorie ist noch in anderer Hinsicht bedeutsam. *Die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms sind gerichtete Größen, unter bestimmten Winkeln* (109° 28′) *von dem Kohlenstoffatom ausgehende Kraftlinien,* und zwar derart, daß das Zentrum des regulären Tetraëders vom C-Atom eingenommen wird, während die vier Affinitäten nach den vier Ecken dieses Tetraëders gerichtet sind. Wie stellt sich nun die jüngste Phase der Atomforschung diesen Problemen gegenüber? Was läßt sich auf Grund der Röntgendarstellungen und der Elektronentheorie hierüber aussagen?

Der berühmte Atomphysiker A. SOMMERFELD[1]) gelangt zu folgendem Schluß:

„*Die alte chemische Vorstellung von den tetraëdrischen Kohlenstoffvalenzen* (VAN 'T HOFF und LE BEL's) findet somit im Krystallmodell des Diamanten ihre schönste Bestätigung".

Hinsichtlich der Valenzkräfte wollen wir die aus der Betrachtung der Elektronenhüllen sich ergebende Ansicht von K. FAJANS[2]) anführen: „Die chemischen Kräfte sind in allen Fällen als gerichtet anzusehen."

Schließlich sei noch angeführt, daß unlängst W. T. ASTBURY[3]) in Braggs Laboratorium Untersuchungen typischer optisch-aktiver Verbindungen (mit asymmetrischem C-Atom) mittels der Röntgenstrahlen ausgeführt hat, um die räumliche Struktur derartiger Molekeln zu ermitteln. An dem historischen Typus der Weinsäure-Traubensäure ergab sich, daß die Rechtsdrehung der Weinsäure einzig und allein der Anwesenheit (in der Doppelmolekel) eines Systems von vier C-Atomen zuzuschreiben ist, wobei die letzteren eine irreguläre Spirale bilden, ganz allgemein: „*Daß die van 't Hoff-Le Belsche Theorie der Stereoisomerie in ihren wesentlichen Grundlagen bestätigt wird.*" —

Nach JOHN STUART MILL kann „niemand ein großer Denker sein, der es nicht vor allem für seine Pflicht erkennt, seinem Verstande zu folgen, zu welchen Ergebnissen er ihn auch immer führen mag." Dieses Charakteristicum können wir ohne Bedenken auch auf die Schöpfer der Stereochemie anwenden, denn was sie unternahmen und wozu sie durch die konsequente mentale Vertiefung und Verbreiterung ihrer Ideen geführt wurden, war trotz aller früheren theoretischen Andeutungen so kühn, daß nur ein besonderer Mut des Denkens und jugendliches Kraftgefühl solches vollbringen konnte. Vor diesen letzten Konsequenzen waren vorher andere chemische Denker — darunter (nach E. FISCHERS Worten) *auch* ADOLF V. BAEYER — zurückgeschreckt, und auch ein BUTLEROW und KEKULÉ hatten diesen Schritt nicht gewagt.

Im sonderbaren Gegensatz zu diesem jugendlichen Wagemut im Denken steht die große Vorsicht in den Schlußfolgerungen und die Sorgfalt in der Prüfung derselben an der Hand des Tatsachenmaterials. Und mit Recht sagt E. FISCHER (1911) von J. H. VAN 'T HOFF: „*Nur so ist es möglich gewesen, daß kaum eine seiner Voraussagungen zurückgenommen werden mußte, und erst in allerletzter Zeit haben sich Erscheinungen gezeigt, die eine kleine Abänderung seiner Vorstellungen nötig machen.*" (1911.)

Diese Erscheinungen sind: Das Auftreten der optischen Aktivität in besonderen Fällen — bei cyclischen und anorganischen (Komplex-) Verbindungen — ohne Anwesenheit eines asymmetrischen Zentral*atoms,* wobei der räumlich unsymmetrische Aufbau der *Molekel* maßgebend ist.

Wie stellt sich die moderne *organische Chemie* bei der theoretischen Deutung ihrer Forschungsergebnisse zu den stereochemischen Grundlagen? Sind die letzteren etwa heute unbrauchbar und unfruchtbar, oder — wie man gelegentlich vielleicht sagen hört: falsch? Blicken wir hinein in das bewundernswerte, überaus rege Getriebe chemischer Tagesforschung, in die großen Probleme, die im Brennpunkte des gegenwärtigen Interesses der organischen und Biochemie stehen, sind es nicht gerade die optisch-aktiven Naturprodukte: Terpene und Campher, Alkaloïde, Eiweißstoffe (Polypeptide), Zucker, Stärke, Polyamylosen, Cellulose, Chlorophyll, Gerbstoffe (Depside, Catechine) usw.? *Teils ist es altes stereochemisches Ackerland,*

[1]) S. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 1919, S. 135f.

[2]) K. FAJANS, Die Naturwissenschaften 1923, S. 172.

[3]) W. T. ASTBURY, Proc. of the roy. soc. of London (A.) **102**, 506; **104**, 219. 1923. — Gegenüber diesen modernsten physikalischen Bestätigungen der stereochemischen Grundanschauungen, die einen Triumph der chemischen Intuition eines PASTEUR, LE BEL und VAN 'T HOFF darstellen, beschleicht uns doch ein Gefühl der Bitterkeit, wenn wir uns erinnern, daß man einst, beim Erscheinen dieser Theorien, sie als dreiste „Halluzinationen" bezeichnete (H. KOLBE 1877). Die Biologie genialer wissenschaftlicher Theorien ist nicht immer eine Ruhmesgeschichte der wissenschaftlichen Unfehlbarkeit der Zeitgenossen dieser Theorien.

teils stereochemisch-synthetisches Neuland, das hier bearbeitet wird.

Die stereochemische Theorie hat in kühner und erfolgreichster Weise den Begriff und den Wert *räumlicher Gruppierung* in die chemische Mentalität eingeführt und in der chemischen Forschung begründet; durch die Schaffung des Kohlenstofftetraëders (die vier Valenzen sind nach den Ecken eines regulären Tetraëders hin gerichtet) hat sie die Chemie in ungewöhnlicher Weise befruchtet und die Lehre von der *optischen* und *geometrischen* Isomerie hervorgerufen; als bewährte Forschungsmittel gehen sie in das neue Halbjahrhundert der Chemie über. Eine Fülle von Problemen ist gelöst worden, neue große Problemkomplexe sind an deren Stelle getreten.

Die Stereochemie blickt bei ihrer Semisäkularfeier auf die Erkenntnis zurück, daß die lebende ,,*Natur*" und die *chemische Kunst* ihre *organischen* asymmetrischen Molekeln dem Sinne nach mittels derselben Kräfte und katalytischen Faktoren hervorbringen, sowie daß diesen *organischen* asymmetrischen Molekeln als wesensgleich die *anorganischen* asymmetrischen (optisch-aktiven) angeschlossen werden können.

Wird die Stereochemie im Bunde mit der Biochemie bei ihrer *Säkularfeier* das Geheimnis der *ersten* asymmetrischen (optisch-aktiven) Molekel gelöst haben? Hoffen wir solches. In jedem Fall wollen wir wünschen:

Mag auch im neuen halben Jahrhundert die *Chemie im Raume* menschliches Wissen vom Stoff weiter mehren, mag sie die *Chemiker im Raume* zu *friedlicher gemeinsamer Forscherarbeit* inspirieren, denn im Kampf der Menschheit ums Dasein, im Kampf um Raum ist heute wie dereinst *unser Wissen* — unsere Macht und unser Schicksal!

Ein Buch über mathematische Physik: Courant-Hilbert.

Von P. P. EWALD, Stuttgart.

Die Literatur, die *mathematische* Physik als Selbstzweck treibt, ist recht spärlich. Ich wüßte nur den RIEMANN-WEBER als Lehrbuch zu nennen, sodann einige Monographien, wie POCKELS, KNESER, CARLSLAW, RIEMANN-HATTENDORF, LAMÉ und die klassischen Vorlesungen, wie KIRCHHOFF, HELMHOLTZ, POINCARÉ, die aber nicht rein der *mathematischen*, sondern zugleich der *theoretischen* Physik gewidmet sind. Im übrigen holt sich der theoretische Physiker oft den wichtigsten Teil seiner mathematischen Methoden aus Werken wie MAXWELLS Elektrizität und Magnetismus, LORD RAYLEIGHS Schall oder aus Zeitschriftenarbeiten, Quellen, deren *Hauptziel* nicht die Darlegung einer mathematischen Methode, sondern die Klärung eines physikalischen Sachverhalts ist. Und doch wäre es für das allgemeine Niveau der mathematischen Bildung unter den Physikern so notwendig, daß aus der Fülle der jährlichen mathematischen Produktion gelegentlich ein Bröckchen abfiele, das ihnen speziell zugedacht ist. Der Physiker hat sich schon so sehr mit den individuellen Eigenschaften der Stoffe zu befassen und darüber Detailkenntnisse zu sammeln (er bildet hierin den Übergang vom Mathematiker zum Chemiker), daß er erfahrungsgemäß einige Jahre nach Abschluß seines Studiums nicht mehr in der Lage ist, die mathematische Fachliteratur zu verfolgen. Glücklich, wem ein mathematischer Kolloquiumsvortrag gelegentlich Übersicht und Erweiterung des übernommenen Wissens bringt; im allgemeinen sucht man lieber mit den in der Jugend gelernten Methoden auszukommen, als sich in neuere mathematische Theorien einzuarbeiten. Geht dies so weiter, so ist die Zeit nicht fern, wo eine neue Spaltung die Einheitlichkeit der Physik gefährdet: die Abzweigung einer ,,*mathematischen Physik*" aus der ,,*theoretischen*", in dem Sinn, daß die theoretische wie bisher den Kontakt mit der Experimentalphysik sucht und aufrecht hält und ihr Hauptinteresse im physikalischen *Ansatz* findet, wobei die mathematische Durchführung mehr oder weniger primitiv bleibt. Während der ,,mathematisch-physikalische" Spezialist gerade die *Ausarbeitung* der Ansätze nach den Gesichtspunkten einer weitreichenden und sauberen Methodik übernimmt, wozu ihn die erhöhte Fühlungnahme mit den Fortschritten der mathematischen Forschung befähigt[1]). Es ist nicht zu bestreiten, daß der Zerfall einer bislang einheitlichen Disziplin immer ein Notbehelf ist, der zur Produktionserhöhung unvermeidlich sein mag, aber vom ,,menschlichen" Standpunkt aus betrüblich ist. Das Ideal speziell in der Physik sind und bleiben Gestalten wie KIRCHHOFF, HELMHOLTZ, RAYLEIGH, die imstande waren, die experimentelle und theoretische Seite der Physik gleicherweise zu umfassen und zudem noch in die Nachbargebiete (Chemie, Physiologie) tief einzugreifen. *Zusammenfassung, nicht Spezialisierung* muß gerade heute das Losungswort für den Physiker sein, wo die Ausbildung der Atomtheorie

[1]) Die Anfänge dieser Spaltung sind in vielen Fällen schon da. Ich erinnere etwa an die Theorie der spezifischen Wärme in festen Körpern: die anfänglichen Arbeiten von EINSTEIN und MADELUNG gehören unzweifelhaft dem ,,theoretischen" Typ an. Die weiteren Arbeiten (DEBYE, BORNS Gittertheorie) gehören zum ,,mathematischen" Typ. Die Trennung ist, wie in den meisten Fällen, nicht ganz scharf, da in den späteren Arbeiten die Quantelung der Eigenschwingungen — statt der einzelnen Oscillatorschwingung — als bedeutungsvolle physikalische Abänderung des Ansatzes neu auftritt. Auch die allgemeine Relativitätstheorie hat sich aus der theoretischen Physik in die mathematische verloren, wie man schon äußerlich aus dem Einzug der Arbeiten in die mathematischen Zeitschriften sieht.

eine neue befruchtende Wechselwirkung mit der Gesamtheit der exakten Naturwissenschaften ermöglicht und verlangt.

„Ach Gott, die Kunst ist lang, und kurz ist unser Leben." Jeder Physiklehrer weiß, daß der Umfang des Stoffes die Hauptgefahr für den Physikunterricht bildet. Aber das darf kein Argument gegen das oben aufgestellte Ideal allseitiger Ausbildung sein. Es sollte nur *zur Verbesserung der Methodik der Darstellung und des Unterrichts anspornen.* Schließlich *kann* heute der Student nach wenigen Semestern differenzieren und integrieren; er *lernt* die Entwicklung nach Fourier-Reihen, die noch zu LORD KELVINS Jugendzeit als geheimnisvolle Kunst galt, und er erhält durch die Vorlesung über Vektorrechnung ein direktes und bequemes Werkzeug für die Fixierung seiner Gedanken, das der älteren Generation noch nicht geläufig war. Es *gibt* also eine Weiterentwicklung, und ob sie Allgemeingut wird oder nicht, ist zum großen Teil eine Frage der Unterrichtsmethodik. Nur *ein* Allgemeingültiges läßt sich hierüber sagen: *Die mathematische Ausbildung des Physikers muß an seine Anschauung appellieren.* Es dürfen ihm nicht verhutzelte Blumen der Methodik vorgelegt werden, aus einem Herbarium, das zum Ergötzen der Kenner angelegt ist. Was er braucht, ist eine Ansicht der üppig blühenden mathematischen Flora, des Waldes, aus dem er das Holz zu seinem Bau schlagen kann. Künstliche Kreuzungen und pathologische Veränderungen an den Blüten und Stengeln der mathematischen Gebilde können *dem* nur als eine Liebhaberei oder als ein bestaunenswertes Objekt zur Ausbildung wissenschaftlicher Methodik erscheinen, der vor allem *Ernte* einheimsen will. Werden mathematische Ergebnisse dem Physiker so subtil vorgetragen, daß er sie nicht direkt oder wenigstens an einfachem Beispielen anschaulich mitempfinden kann, so gehen sie an seiner eigentlichen, nicht auf das Formale, sondern auf das Modell- und Bildhafte eingestellten Merkwelt eindruckslos vorbei.

Daß es so beklagenswert wenige, den Physiker ansprechende moderne mathematische Bücher gibt, liegt zum großen Teil daran, daß der Mathematiker meist nach einer *möglichst allgemeinen Formulierung* seiner Sätze sucht, die gegen alle Einsprüche durch einen Wall komplizierter Voraussetzungen gefeit ist. Je allgemeingültiger die Formulierung, um so schwieriger werden die zur Fassung des Satzes notwendigen Kautelen und um so kopfscheuer wird der Leser, der in die Kunstsprache nicht völlig eingearbeitet ist. Weniger wäre für ihn mehr. Es muß unbedingt gefordert werden: *erst* die großen mathematischen Leitlinien, *dann* die Untersuchung, wann diese versagen, und *schließlich* evtl. allgemeinere und exaktere Formulierungen.

Ein Musterbeispiel für ein Buch, das sich zum Ziel setzt, den Physiker mit modernen mathematischen Methoden bekannt zu machen, ist das COURANT-HILBERTsche Buch: *Methoden der mathematischen Physik* (I)[1]. Hier ist dem Physiker wirklich die Möglichkeit geboten, den Geist der zielbewußten einheitlichen mathematischen Methode auf einem besonders wichtigen Gebiet zu erfassen, das durch die Schlagworte: *Eigenwerte, Eigenfunktionen* gekennzeichnet werden mag. Zu diesen Problemen — im weitesten Umfange abgegrenzt — führen bekanntlich in der Physik die Schwingungen aller Art: von Systemen aus diskreten Massenteilen, von Saiten, Membranen, Platten und Stäben, elektromagnetische und akustische Schwingungen. Ferner (als Sonderfall für unendlich kleine Frequenz) die statischen Aufgaben der Potentialtheorie. Mathematisch gesprochen handelt es sich je nach der Formulierung um die Lösung gewisser partieller Differentialgleichungen mit Randbedingungen oder von Variationsproblemen. Die Erfüllung der Rand- und Anfangsbedingungen führt auf die Frage nach der Entwickelbarkeit beliebiger Funktionen nach den Eigenfunktionen des Gebietes, welche die bedeutsame Frage nach der Entwicklung in trigonometrische Reihen oder in Reihen nach Kugelfunktionen, Bessel-Funktionen usw. umfaßt. In der notwendigen Allgemeinheit findet das Problem der Reihenentwicklung willkürlicher Funktionen wiederum seine befriedigende Behandlung in der Theorie der Integralgleichungen. Durch diese Klassifizierung möge der Inhalt des Buches genügend gekennzeichnet sein, um einige Bemerkungen zur Charakterisierung des Stiles zufügen zu können.

COURANT selbst äußert sich im Vorwort über die Anteile der beiden Verfasser an ihrem gemeinsamen Werk. Danach stammt die Darstellung von COURANT und — das sei hier zugefügt — auch die schöne Methode zur Bestimmung der Eigenwerte durch Maximinima, die weite Teile des Buches beherrscht, stammt von ihm. Trotzdem ist es mehr als ein Akt der Widmung, wenn COURANT darauf bestanden hat, daß auch seines Lehrers HILBERT Name auf dem Titel steht. Denn aus dem ganzen Buche weht HILBERTscher Geist — jener fundamentale, mit Leidenschaft suchende, um die restlose Durchführung des als wahr und einfach erkannten Gedankens ringende Geist, der die Nebensächlichkeiten beiseite schiebt und in meisterhafter Klarheit die Fäden zwischen den Gipfeln ausspannt — ein Geist, durch den Generationen von suchenden Seelen zur Wissenschaft begeistert worden sind. Den HILBERTschen Vorlesungen entstammen die knappen Beispiele, die nie trivial sind, sondern fast immer Gruppen von anderen Untersuchungen zu dem eben Behandelten in Beziehung setzen. Aus ihnen stammt auch die Methodik der sehr sorgfältigen Vorbereitung des eigentlichen Zieles durch analoge, aber einfachere Dinge. Ich nenne hier etwa gleich das besonders schöne erste Kapitel über die Algebra der linearen Transformationen und das Hauptachsenproblem der quadratischen Formen,

[1]) Band XII der „Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen". Berlin: Julius Springer 1924.

zu dem später das Problem der Reihenentwicklung in eine volle formale wie sachliche Analogie gesetzt wird; übrigens ist das der Weg, den HILBERT bei seinen eignen Untersuchungen über die Integralgleichungen bekanntlich selbst beschritten hat.

Diese Betonung des HILBERTschen Einflusses auf das Buch soll den Titel motivieren, nicht etwa COURANTS Anteil am Buch verkleinern. Zwei leitende Gedanken stammen von ihm: erstens der Gedanke, die Variationsrechnung in den Vordergrund zu rücken und die *direkte* Behandlung von Variationsproblemen an die Stelle der Lösung von Differentialgleichungen mit Randbedingungen treten zu lassen. Und zweitens die schon oben erwähnte neuartige Charakterisierung der Hauptachsen einer Fläche zweiten Grades durch eine Maximaleigenschaft, welcher im ,,Funktionenraum" von unendlich vielen Dimensionen die Charakterisierung der Eigenfunktionen durch eine Variationseigenschaft entspricht. Beide Gedanken treten im sechsten Kapitel (Anwendung der Variationsrechnung auf die Eigenwertprobleme) zu einer Behandlung der Eigenwertprobleme von unerwarteter Einfachheit und Eleganz zusammen. Dies Kapitel ist recht danach angetan, dem Physiker eindringlich den Wert einer modernen mathematischen Methodik vor Augen zu führen. Fast ohne jede formale Rechnung fließen aus der variationsmäßigen Formulierung sehr tiefliegende Sätze über die Eigenwerte (Quadrate der Frequenzen der Eigenschwingungen) von schwingungsfähigen Gebilden — etwa Membranen beliebiger Form — sowie über die Veränderungen der Eigenwerte bei Abänderung der Randbedingungen oder der Gestalt des Gebietes — Sätze, die z. T. in LORD RAYLEIGHS ,,Schall" ausgesprochen sein mögen, aber hier zum erstenmal in einer ihrer Einfachheit gemäßen Weise und in größter Allgemeinheit bewiesen werden. *Das* ist Mathematik, wie sie der Physiker brauchen kann: die mit einfachsten formalen Mitteln auskommt, weil sie auf der inneren Einsicht in die Dinge beruht.

Es ist hier nicht der Ort, auf Einzelheiten des Inhaltes einzugehen. Manches, vor allem über die Eigenwerte und Eigenfunktionen, dürfte sachlich neu sein, sehr vieles, auch in den anderen Kapiteln, ist jedenfalls in der Darstellungsart neu. Lebhaft begrüßt werden wird von dem Leserkreis von Mathematikern und Physikern, an die das Buch sich wendet, daß nirgends die Kenntnis spezieller mathematischer Theorien vorausgesetzt wird. Einführende Kapitel übernehmen die Vorbereitung von einfachen algebraischen und analytischen Grundlagen aus. So das schon genannte erste Kapitel über lineare Transformationen und später wieder ein viertes Kapitel über ,,die Grundtatsachen der Variationsrechnung". Die ,,Theorie der linearen Integralgleichungen" ist besonders knapp und einfach und an das Vorhergehende gut anschließend dargestellt. Natürlich verlangt der logische Aufbau eines mathematischen Buches, daß man sorgsam liest, aber die Darstellung ist so anschaulich und frei von unnötigen Kunstausdrücken, daß man auch als Nichtmathematiker nie Schwierigkeiten hat, zu folgen. Fragt man sich, wodurch diese erreicht wird, so überzeugt man sich leicht, daß der wesentliche Punkt in der *Beschränkung* der Sätze auf ,,normale" Fälle liegt. So wird von den Funktionen im allgemeinen vorausgesetzt, daß sie ,,*stückweise stetig*" sind — eine Einschränkung, die dem Physiker ohne weiteres anschaulich und verständlich ist, während zu etwas allgemeineren Formulierungen Begriffsbildungen wie ,,in LEBESGUESschem Sinne integrabel" benötigt würden, die den meisten Physikern heute noch den Zugang zu dem eigentlichen Sinn der Sätze versperren würden. Mag auch manch eingefleischter Allgemeinheitsapostel in dieser bewußten Beschränkung einen Mangel des COURANT-HILBERT erblicken, die Physiker und alle die, die Mathematik erst lernen wollen, werden den Verfassern dafür Dank wissen. Übrigens folgt in jedem Kapitel auf die eigentliche Darstellung ein Paragraph: Ergänzungen und Aufgaben, in dem auf Verallgemeinerungen kurz hingewiesen wird und der auch die notwendigsten Literaturhinweise enthält.

Das Buch ist den mathematischen Methoden gewidmet, und das ist für den Physiker das Wichtigste. Mir will aber scheinen, daß im Interesse des Lesers, der die theoretisch-physikalische Literatur nicht kennt, gelegentlich ein Wort mehr über die physikalische Bedeutung der mathematisch eingeführten Gegenstände gesagt werden könnte. Um ein Beispiel zu nennen: die beiden HANKELschen Funktionen wird sich der Physiker immer in Verbindung mit einem periodischen Zeitfaktor als divergierende und konvergierende Zylinderwelle vorstellen und die BESSELschen Funktionen als die zugehörigen stehenden Wellen. Diese Interpretation durch physikalisch bedeutungsvolle Dinge ist *ihm* noch anschaulicher als der bloße Hinweis auf die Analogie mit dem Verhältnis von Exponentialfunktion, Sinus und Kosinus.

An anderen Stellen ist den Verfassern der Kontakt mit dem anschaulichen Empfinden der Physiker gut geglückt. So z. B. bei der Deutung der Symmetrie der GREENschen Funktion als Ursprung der physikalischen ,,Reziprozitätssätze". Oder noch besser bei der Formulierung der Bedingung dafür, daß eine periodische Kraft in einem schwingungsfähigen System eine bestimmbare Ausschwingung hervorruft, obwohl die erzwungene Frequenz mit einer Eigenfrequenz des Systems zusammenfällt (also eigentlich durch Resonanz unendliche Amplitude entstehen müßte): die äußere Kraft muß so verteilt sein, daß sie an dem rein in der betr. Eigenschwingung bewegten System keine Arbeit leistet. Die bisher auch in der physikalischen Literatur übliche Formulierung dieses Tatbestandes — etwa für ein System von endlich vielen Freiheitsgraden — lautet: Lösbarkeitsbedingung für die inhomogenen Gleichungen ist, daß ihre rechten Seiten, mit den Lösungen der homo-

genen Gleichungen komponiert, den Wert Null ergeben. Was ist eindrucksvoller?

Diese Betrachtungen über das COURANT-HILBERTsche Buch mögen genügen, um davon zu überzeugen, daß man von ihm eine weitgehende Förderung der mathematischen Ausbildung der Physiker erhoffen darf. Man wird dem zweiten Band mit hohen Erwartungen entgegensehen. Er soll die klassischen Differentialgleichungen der Physik unter vorzugsweiser Benutzung der direkten Methoden der Variationsrechnung weiterbehandeln.

Hoffen wir, daß COURANT und HILBERT den Anstoß dazu gegeben haben, auch andere Teile der neueren Mathematik (z. B. Algebra!) in einer anschaulichen, auch für den Nicht-Spezialisten brauchbaren Form darzustellen. Damit würde die Gefahr des Zerfalls der Physik in eine theoretische und eine mathematische am wirksamsten bekämpft werden!

Untersuchungen zur Genetik der geographischen Variation[1]).

Die vorliegende Arbeit, die der Analyse geographischer Rassen des Schwammspinners (Lymantria dispar) gewidmet ist, bringt eine Überfülle photographischer Belege und statistischen Materials, auf das wir nur hinweisen können; wir müssen uns hier darauf beschränken, die allgemeinen Schlüsse, die GOLDSCHMIDT aus seinen Beobachtungen zieht, in ihren Grundlinien wiederzugeben. Zur Charakterisierung der einzelnen Rassen dienen die Zeichnungselemente und der Helligkeitsgrad der Färbung des Rückens der Raupen von dem Stadium nach der 1. bis zu dem nach der letzten (4. oder 5.) Häutung. Sie erlaubten, eine Reihe deutlich unterschiedener europäischer und japanischer (und eine amerikanische) Rassen aufzustellen, die zur Erbanalyse im Kreuzungsexperiment verwendet werden können. Dabei ergibt sich: Die europäischen Rassen sind im ganzen als dunkle Rassen zu bezeichnen, sind aber doch untereinander typisch verschieden. Das kann entweder darauf beruhen, daß sie verschiedene Faktoren a besitzen (der Helligkeitsfaktor wird mit A bezeichnet, weil er, wie sich aus den Bastardierungen ergibt, dominant ist), also a_1, a_2 usw., oder darauf, daß a mit einer verschiedenen sonstigen genotypischen Anlage zusammenarbeitet. Die japanischen Rassen sind alle in jungen Stadien hell (also AA). Das Maß der Helligkeit ist aber typisch verschieden, kann also wieder durch verschiedenartige A_1, A_2 usw. bedingt sein oder auf der Anwesenheit von Modifikationsfaktoren beruhen. Unter den verschiedenen Rassen sind nun solche, die während der ganzen Entwicklung hell bleiben, solche, die in späten Stadien etwas dunkler werden, bis zu solchen, die in späten Stadien ganz dunkel sind. Eine entwicklungsphysiologische Deutung dieser Auflösung der hellen Zeichnung durch eindringendes dunkles Pigment (= Verdunkelung) wird unten folgen. Die Kreuzungsexperimente zeigen nun in bestimmten Fällen Abweichungen von den typischen Mendelverhältnissen, insbesondere findet in einzelnen Fällen nach der 4. Häutung eine stärkere Verschiebung der Heterozygoten und geringere der reinen Dominanten nach der dunklen Seite statt.

Die Erbcharaktere werden bei der vorliegenden Untersuchung in ihrem Verhalten während der Entwicklung verfolgt, bei der Analyse kommt es also nicht auf die sonst übliche Beziehung zwischen dem verursachenden Gen und dem fertigen Außencharakter an, sondern auf jene zwischen dem Gen und *der ganzen untersuchten Entwicklungsfolge des Außencharakters*; da dieser quantitativ bestimmte Helligkeitsgrad des Zeichnungsmusters (gemessen in Helligkeitsklassen) während der Entwicklung sich verändert, entspricht dem Gen nicht *ein* bestimmter phänotypischer Zustand als Wirkung, sondern eine Serie entwicklungsgeschichtlicher Zustände, d. h. eine Kurve. Wir gehen von folgenden bei der Kreuzungsanalyse gefundenen Tatsachen aus:

1. Wir verteilen die verschiedenen Rassen auf 3 Gruppen: a) Raupen von der 1. Häutung an dauernd dunkel; b) Raupen von der 1. Häutung an dauernd hell; c) Raupen in jungen Stadien hell, später dunkel.

2. Diese 3 Gruppen gehen durch alle Übergänge kontinuierlich ineinander über, von der japanischen Rasse Kumamoto (die Rassen sind nach den Fundstellen benannt), die durch alle Häutungen hindurch hell bleibt, bis zu den dauernd dunkeln, wie z. B. Berlin. Errechnet man aus der Gesamtheit der Einzeldaten die Klassenmittel und trägt die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, in dem auf der Abszisse die Häutungen, auf der Ordinate die Färbungsklassen aufgetragen sind, so erhält man die in Fig. 1 dargestellten Kurven.

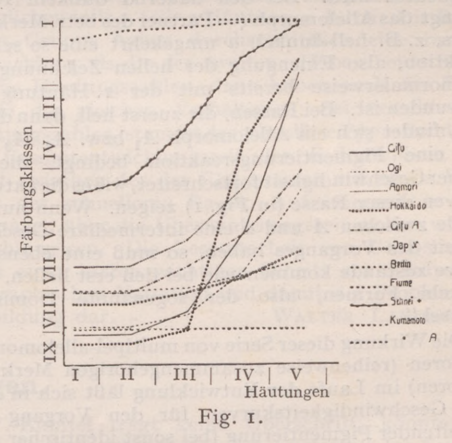


Fig. 1.

3. Die Endglieder dieser Serie von Kurven erscheinen zwar als gerade Linien, doch wird es sich in Wirklichkeit um sehr flach ansteigende Kurven handeln (z. B. zeigen einzelne Individuen rein heller Rassen in späten Stadien Verdunkelung).

4. Auch bei den dunkeln Rassen sind auf ganz frühen Stadien die hellen Zeichnungselemente sichtbar.

5. Wenn bei verdunkelnden Raupen eine Häutung mehr auftritt (5 bei ♀ neben 4 bei ♂) oder gelegentlich als pathologischer Fall eine 6. Häutung, so schreitet auch die Verdunkelung weiter fort.

6. Bei bestimmten Kreuzungskombinationen sind die reinen Rezessiven aa, die von Anfang an dunkel sein sollten, zunächst noch heller und kommen erst im Laufe der Entwicklung in ihre richtige Klasse. Bei gleicher Konstitution hinsichtlich des Faktors A können also, auf Grund anderer, zu analysierender Beziehungen, die Individuen von Anfang an oder erst später dunkel erscheinen. Das gleiche gilt vice versa für die reinen Dominanten AA.

---

[1]) RICHARD GOLDSCHMIDT, Archiv für mikroskopische Anatomie und Entwicklungsmechanik **101**. 1924.

7. F_1-Bastarde *Aa* aus dauernd dunklen und dauernd hellen Rassen sind zunächst ziemlich hell, also hell ist fast dominant — im Laufe der Entwicklung tritt dann ein Dominanzwechsel ein, und die Heterozygoten werden dunkel.

8. Das Maß der Dominanz und der Dominanzwechsel ist in den verschiedenen Kombinationen verschieden; auch hier wird ein bestimmter Zustand bald früher, bald später in der Entwicklung erreicht. Der Ablauf des Verdunkelungsvorgangs ist also außer von den *A*- und *a*-Faktoren noch von anderen Faktoren abhängig.

„Wenn wir nun versuchen, diese Tatsachen zu einem einheitlichen Bild zu koordinieren, ein Bild, das auch zu der weiteren Analyse paßt, so kommen wir zu folgender Vorstellung: Die helle Fleckenzeichnung, wie sie so deutlich bei den hellen japanischen Rassen ausgeprägt ist, ist ein Erbbesitz der Gesamtart Lymantria dispar, kommt also den dunkeln Rassen genetisch genau so gut zu wie den hellen. Zu dieser gemeinsamen genetischen Grundlage kommt nun bei allen Rassen ein Pigmentierungsfaktor *A* hinzu, der es bedingt, daß mit einer bestimmten Geschwindigkeit fortschreitend ein Pigment im Laufe der Entwicklung auftritt, das in das helle Muster in typischer Weise eindringt, es einengt oder, wie wir bisher ganz allgemein sagten, es verdunkelt. Bei den dauernd hellen Rassen bedingt nun dieser Faktor *A* eine so langsam fortschreitende Reaktion, daß normalerweise eine Einengung der Zeichnung während der Entwicklung nicht erfolgt oder nur gelegentlich angedeutet wird. Bei den dauernd dunkeln Rassen bedingt das Allelomorph (= Partner des betr. Merkmalspaars, z. B. hell-dunkel) *a* umgekehrt eine so schnelle Reaktion, also Einengung der hellen Zeichnung, daß sie normalerweise bereits mit der 1. Häutung verschwunden ist. Bei Rassen, die zuerst hell, dann dunkel sind, findet sich ein Allelomorph A_1 bzw. A_2, A_3 usw., das eine Pigmentierungsreaktion bedingt, die mit solcher Geschwindigkeit fortschreitet, wie es die aktuellen Kurven dieser Rasse (in Fig. 1) zeigen. Wenn nun Bastarde zwischen *A* und *a* eine intermediäre Geschwindigkeit des Vorganges haben, so muß eine ebensolche Kurve zustande kommen wie bei den erst hellen, dann dunkeln Formen, also der sogenannte Dominanzwechsel.“

Die Wirkung dieser Serie von multipel-allelomorphen Faktoren (reihenweise zusammengehörigen Merkmalsfaktoren) im Laufe der Entwicklung läßt sich in Form von Geschwindigkeitskurven für den Vorgang fortschreitender Pigmentierung (bei sonst identischer genotypischer Grundlage) darstellen, wie es Fig. 2 zeigt. Auf der Abszisse ist die Entwicklungszeit, gekennzeichnet durch die Häutungsstadien, auf der Ordinate sind die Färbungsklassen mit der hellsten Klasse IX am Nullpunkt aufgetragen. Die Kurve von *aa* erreicht schon bei der ersten Häutung die (dunkelste) Klasse I; die Kurve für *AA* bleibt zunächst in Klasse IX und verschiebt sich dann langsam nach I hin, aber nicht mehr innerhalb der Entwicklungszeit (im Normalfall); die Kurve für *Aa* ist intermediär. Dazwischen liegen die verschiedenen sonstigen Rassen oder Bastarde. Das punktierte Rechteck gibt den tatsächlich betrachteten Lebensraum der Raupen an.

Die typisch verschiedenen Helligkeitsfaktoren bilden wohl sicher ein System multipler Allelomorphe, in dem jedes Glied dem andern allelomorph (Partner) ist. Niemals wurde irgendeine Andeutung einer Spaltung mit mehr als einem Faktor erhalten. Wir müssen annehmen, daß es die verschiedenen multipel-allelomorphen Zustände des Faktors *A* sind, die es bedingen, daß eine primäre helle Zeichnung sich ganz langsam verdunkelt (dauernd helle Rasse), schneller verdunkelt (die Rassen, die sich allmählich pigmentieren) oder sehr schnell verdunkelt (die Rassen, die von Anfang an dunkel erscheinen). Aus dieser Interpretation und der Tatsache, daß

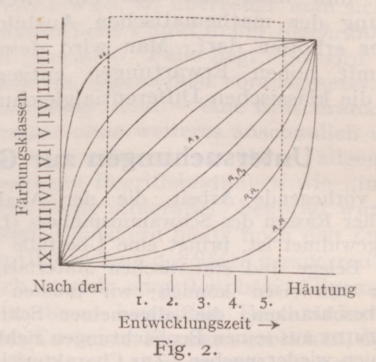


Fig. 2.

sich Bastarde zwischen dem ersteren und letzteren Typus wie der mittlere verhalten, hat GOLDSCHMIDT schon früher den Beweis abgeleitet, daß multiple Allelomorphe verschiedene quantitative Zustände eines und desselben Gens sind; jedes von ihnen katalysiert eine Reaktion (die Produktion des Pigments), deren Geschwindigkeit der Quantität des Gens proportional ist.

Bei den Kreuzungskombinationen finden sich zwei verschiedene Typen von Spaltungen; der eine Typ zeigt eine einfache Mendelspaltung mit wenig Fluktuation der Heterozygoten und ausgesprochener Dominanz, der andere ein mehr intermediäres Verhalten der Heterozygoten mit starker Fluktuation und dementsprechend eine kompliziertere Spaltungskurve. Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß die dunkeln Rassen (Berlin und Rheinland) noch einen oder mehrere Modifikationsfaktoren besitzen, der der dunkeln Rasse Fiume fehlt, der sich nun mit dem Faktor *A* rekombiniert und dadurch die größere Fluktuation bedingt. Um eine damit harmonierende entwicklungsphysiologische Vortellung zu finden, analysiert GOLDSCHMIDT die Wachstumskurven der verschiedenen Rassen. Dabei zeigte sich, daß im allgemeinen die hellen Rassen durch längere Entwicklungszeit und mehr Häutungen charakterisiert sind, die dunkleren aber durch kürzere Entwicklungszeit und weniger Häutungen.

Nach dem früher Gesagten können wir den Verlauf des entwicklungsgeschichtlichen Vorganges für eine

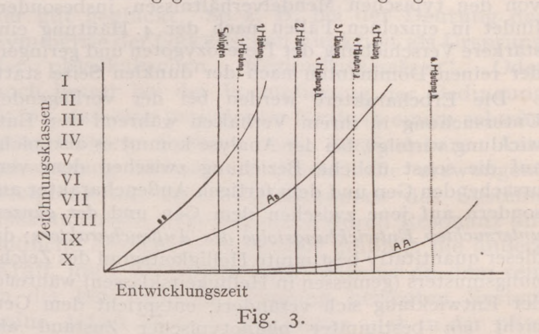


Fig. 3.

helle, für eine dunkle Rasse und für ihren Bastard in den folgenden Kurven darstellen (Fig. 3). Auf der Ordinate sind die 10 Zeichnungsklassen aufgetragen, auf der Abszisse die Entwicklungszeit. Die ausgezogenen Ordinaten geben die Zeit des Ausschlüpfens der

Räupchen und der 4 Häutungen bei Annahme einer bestimmten Entwicklungsgeschwindigkeit wieder. Die dunkle Rasse *aa* zeigt die rasch ansteigende, die helle Rasse *AA* die langsam ansteigende und die Heterozygoten *Aa* eine intermediäre Pigmentierungskurve. Wenn bei gleichbleibendem Kurvenverlauf die Entwicklungsgeschwindigkeit sich ändert, würden die Häutungen früher oder später fallen — wie die gestrichelten Ordinaten zeigen —, und die Individuen würden sich auf den einzelnen Häutungsstadien in anderen Helligkeitsklassen befinden. Wir können uns vorstellen, daß die Verschiebung der Färbungstypen durch einen Faktor *T*, den die dunkle Rasse mitbringt, verursacht wird, der schnelle Entwicklung bedingt, der der hellen Rasse fehlt (*t*), und der sich nun im Bastard mit *A* und *a* rekombiniert. Es ist aber auch eine andere Möglichkeit denkbar. Fassen wir die Pigmentierung als einen Stoffwechselvorgang auf, so könnte die richtige Einstellung (Harmonisierung) der Geschwindigkeit des Stoffwechselvorganges, der sich in der fortschreitenden Pigmentierung äußert, auf die allgemeine Entwicklungsgeschwindigkeit durch einen besonderen Erbfaktor *T* bedingt sein, der (bei den dunkeln Rassen anwesend) die Geschwindigkeit des Pigmentierungsvorganges entsprechend der schnelleren Entwicklung beschleunigt, also die Kurve *aa* steiler macht; sein Allelomorph *t* würde umgekehrt die Kurve *AA* flacher machen. Mit der zweiten Erklärung (*T* als Regulationsfaktor) stimmen wichtige Tatsachen der Bastardanalyse überein, doch ist der Schluß nicht in jeder Beziehung befriedigend.

Nun gibt es aber noch eine andere, sehr wichtige Möglichkeit, die gefundenen Tatsachen zu erklären: Das Protoplasma, und zwar Ei- wie Spermaplasma, der verschiedenen Rassen ist mehr oder weniger voneinander verschieden. Ist die Verschiedenheit gering oder gar nicht vorhanden, so tritt eine gewöhnliche Mendelspaltung für die Faktoren *A* und *a* ein (z. B. Fiume und Kumamoto). Ist die Verschiedenheit größer, so zieht das Protoplasma des befruchteten Eies den Phänotypus bei gleicher Faktorenkonstitution nach der Richtung seiner eigenen Rasse. Für den Phänotypus wäre es danach nicht gleichgültig, in welcher Umgebung die Gene ihre Tätigkeit entfalten. Der Vergleich dieser Interpretation mit den gefundenen Tatsachen spricht sehr dafür, daß das Entscheidende für das phänotypisch verschiedene Verhalten der bei den Bastardierungen herausgespaltenen Individuen die plasmatische Konstitution der Individuen ist: Die gleichen Faktoren rufen einen typisch verschiedenen phänotypischen Effekt hervor, je nach dem Plasma, in dem sie wirken. Besonders deutlich erweist sich bei den Heterozygoten das Maß der Dominanz als eine Funktion der plasmatischen Konstitution, aber auch der Phänotypus der Homozygoten zeigt die gleiche Abhängigkeit. Die plasmatische Konstitution zieht den Phänotypus nach der Seite ihrer Rasse, also in viel Plasma der hellen Rasse sind die Tiere gleicher faktorieller Konstitution heller, als wenn die Faktoren vorwiegend im Plasma der dunkeln Rasse liegen usw. Die Geschwindigkeit des Pigmentierungsvorgangs würde danach von der plasmatischen Situation abhängen. Ob die rein mendelistische Interpretation der Befunde (Faktor *T*) oder die Annahme eines Einflusses der protoplasmatischen Umgebung des Gens einen größeren Erklärungswert besitzt und damit wahrscheinlicher ist, läßt sich nach den objektiven Anhaltspunkten zunächst nicht sicher entscheiden, doch vermutet GOLDSCHMIDT, daß beide Vorgänge irgendwie zusammenarbeiten.

Der letzte Abschnitt von GOLDSCHMIDTS Arbeit bringt wichtiges Material über Entwicklungsgeschwindigkeiten. Hier können wir nur ein paar Dinge herausgreifen. Alle untersuchten Rassen zerfallen in 2 Gruppen. In der einen machen alle männlichen Raupen 4, die weiblichen teils 4, teils 5 Häutungen durch, in der 2. Gruppe machen die weiblichen Raupen stets 5, die männlichen teils 4, teils 5 Häutungen durch. Die Rassen der 1. Gruppe haben durchschnittlich eine raschere Entwicklung als die der zweiten. Haben beide Rassen gleiche Häutungszahlen, dann haben auch die F_1-Bastarde die gleichen Verhältnisse; bei verschiedenen Häutungszahlen ist meist der schnellere Typus dominant. Die Gesamtentwicklungszeit der F_1-Individuen liegt meist zwischen der der Elternrassen mit etwas Dominanz der schnelleren Rasse. Auf interessante Feststellungen über die Überwinterungszeit wollen wir hier nur hinweisen. Die Gesamtarbeit von GOLDSCHMIDT stellt einen ersten wichtigen Schritt zur Analyse der geographischen Variation und damit des Problems der Artbildung dar.

WALTER LANDAUER.

Besprechungen.

ERDMANNSDÖRFFER, O. H., **Grundlagen der Petrographie.** Stuttgart: Ferd. Enke 1924. XII, 327 S. u. 119 Textfig. 16 × 25 cm. Preis 12 Goldmark.

Die Grundlagen der Gesteinslehre sind teils geologischer, teils physikalischer bis physikalisch-chemischer Natur; die letzteren liegen dem Mineralogen näher als dem Geologen und sollen diesem daher besonders nahegebracht werden, während es sich mit den ersteren umgekehrt verhält. Man könnte, was der Verf. nicht tut, das Werk als ein Lehrbuch bezeichnen, aber nicht für den Studenten, sondern für den Hochschullehrer und den Forscher. Es zerfällt in 10 Kapitel, deren jedes mit einem Literaturverzeichnis abschließt:

I. Kapitel kann als Einleitung betrachtet werden und umfaßt 11 Seiten.
II. Kapitel behandelt die Lithosphäre mit ihren Drucken, Temperaturen und Deformationen (24 Seiten).
III. Kapitel: Die Erstarrungsgesteine und ihre geologische Gestaltung (42 Seiten).
IV. Kapitel trägt keine Überschrift, könnte aber heißen „Chemismus der Gesteine“ (19 Seiten).
V. Kapitel: Der magmatische Zustand (8 Seiten).
VI. Kapitel: Grundlagen der magmatischen Verfestigung (68 Seiten).
VII. Kapitel: Die Perioden im Verfestigungsgang der Magmen (55 Seiten).
VIII. Kapitel: Strukturen, Texturen und Absonderungsformen der Erstarrungsgesteine (26 Seiten).
IX. Kapitel: Grundlagen des Metamorphismus (45 S.).
X. Kapitel: Produkte des Metamorphismus in ihren geologischen Beziehungen (14 Seiten).

Den Schluß bildet ein alphabetisches Sachregister; daneben dürfte das wissenschaftliche Niveau ein Autorenverzeichnis fordern.

ERDMANNSDÖRFFER hat hier eine große Fülle von Stoff bewältigt und die Literatur bis in die jüngste Zeit hinein aufmerksam verfolgt und sorgfältig rubriziert; auch erfahrenste Mineralogen und Geologen können, soweit sie sich nicht in erster Linie oder ausschließlich mit diesen Dingen befaßt haben, ihre Kenntnisse

hier um ein Beträchtliches ergänzen. Daß bei solch reichem Inhalt auch einige Schwächen und Lücken zu finden sind, darf weder verwundern noch zu scharfer Kritik führen, braucht aber gleichwohl nicht verschwiegen zu werden. So widmet ERDMANNSDÖRFFER den Sedimenten, einschließlich Salzgesteinen und anderen Präcipitaten, nur 7 Seiten und auch das nur, um ihren Chemismus mit dem der Erstarrungsmassen zu vergleichen, die auf 223 Seiten abgehandelt sind; VAN'T HOFFS Synthesen sind völlig übergangen, obwohl sie doch so mustergültig und lückenlos durchgeführt sind, wie es Synthesen bei den hohen Temperaturen der Magmenerstarrung vorläufig nicht gestatteten. Beispielsweise ist die Sedimentierung (einschl. Verwitterung) in BOEKE-EITELS „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie" (2. Aufl., Berlin 1923, 589 Seiten) auf mehr als 100 Seiten abgehandelt.

Den Metamorphismus, der bei ERDMANNSDÖRFFER 59 Seiten, bei BOEKE-EITEL 34 Seiten umfaßt, findet man naturgemäß im ersten allgemeinen Teil der GRUBENMANN-NIGGLISCHEN Monographie: „Die Gesteinsmetamorphose" (Berlin 1924, 539 Seiten) eingehender dargestellt. Im übrigen sind die physikalisch-chemischen Grundlagen der Gesteinsbildung ausführlicher und besser behandelt als die mechanischen und elastischen der Gesteinsdeformation und Tektonik, wo zahlenmäßige Angaben für das elastische, plastische und zähe Verhalten sowie für Fließgrenze, Druckfestigkeit und Zugfestigkeit fast ganz fehlen; das Hookesche Gesetz (S. 20—21; Verfasser schreibt versehentlich „Hook") gilt z. B. nicht für Sandstein! Die bekannten von ADAMS und NICOLSON am Marmor bei höheren Temperaturen erzielten Pressungseffekte sollten zahlenmäßig angegeben sein. Auch die Grundbegriffe sind hier nicht immer gut dargestellt. So heißt es auf S. 20: „Bei einer ungleichförmigen Beanspruchung lassen sich nun für jeden Spannungszustand drei aufeinander senkrechte Ebenen finden, deren Normalen $\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3$ die zugehörigen Normalspannungskomponenten darstellen", und auf S. 21 wird von einem dreiachsigen Ellipsoid gesprochen, dessen Hauptachsen umgekehrt proportional den Hauptspannungsrichtungen sind; auf der gleichen Seite steht: „Die aufgespeicherte Energie ist vektoriell, d. h. von der Richtung abhängig", hier ist also „vektoriell" mit „anisotrop" verwechselt. Auf S. 113 steht: „Oberflächenenergie" statt „Oberflächenspannung". Neben den präkrystallinen und den parakrystallinen Deformationen dürften auch die postkrystallinen besprochen sein, wofür u. a. das Ötztaler Gebiet Beispiele darbietet. Mehr Beispiele aus der eigenen, durchaus nicht geringen Erfahrung des Verfassers würden das Ganze noch lebendiger und anregender gestaltet haben. Auf S. 105 ist beim Massenwirkungsgesetz von den Exponenten der molaren Konzentrationen abgesehen; ebendort ist übrigens irrtümlich die Gleichgewichtskonstante als „Reaktionsisotherme" bezeichnet, während dieser Ausdruck s. Z. von NERNST für die ganze Massenwirkungsformel vorgeschlagen wurde. Auf S. 283 dürfte m. E. das „Rieckesche Prinzip" mathematisch formuliert sein (übrigens nicht „Rieke"). Verf. erwähnt „S-förmige" Einschlußreihen in gewälzten Porphyroblasten; dabei dürfte man aber betonen, daß solche „Einschlußwirbel" (BECKE) natürlich auch die Form eines Fragezeichens besitzen können und, am Anstehenden orientiert, Richtung und Gegenrichtung der Differentialbewegung zu unterscheiden gestatten. Wenn ich mir zum Schluß noch eine Bemerkung über die Ausdrucksweise erlauben darf, auf die m. E. bei solchen Zusammenfassungen noch weit mehr ankommt als bei Abhandlungen, so möchte ich für die nächste Auflage eine Ausmerzung der vielen überflüssigen und überdies fremdsprachlichen Kunstausdrücke wünschen, die allen möglichen Veröffentlichungen irgendwelcher Forscher entnommen sind, sowie auch der vielen Synonyma und Pleonasmen; ich erwähne nur: nebulitisch, ptygmatisch, hysterogenetisch, akataklastisch, tektonoklastisch, subkrustal (statt „unterirdisch"), suprakrustal, deformativ, tensionell, Extrusion, Krystalliten, Retrometamorphose; „kinetisch durchgearbeitet" statt „durchgearbeitet", „Biegungsdeformation" anstatt „Biegung", „rupturelle Deformation" statt „Bruch", „potentiell vorhandene und mechanisch auslösbare Klüftbarkeit" (S. 43) oder „virtuelle Klüftbarkeit" (S. 56) anstatt einfach „Klüftbarkeit." Trotz allem ein gutes und empfehlenswertes Buch! A. JOHNSEN, Berlin.

ROVERETO, GAETANO, **Forme della terra. Trattato di Geologia Morphologica.** Vol. II. Tipi regionali. (Handbuch der geologischen Morphologie. II. Regionale Typen.) Mailand: U. Hoepli 1925. 546 S., 178 Figuren und 22 Tafeln. Preis 80 Lire.

Der zweite Teil des Roveretoschen Handbuches (dessen ersten Teil ich hier vor kurzem besprochen habe), zeichnet sich auch wieder durch eine eigenartige und rein persönliche Anschauungsweise und Formgebung aus. Wer etwa eine regional gegliederte Schilderung der Oberflächentypen der Erde erwartet hat, wird enttäuscht sein, zumal da eine derartige, regional gegliederte Beschreibung des Formenschatzes, wenn auch nur eines Erdteiles, eine sehr dankenswerte Aufgabe wäre. Sie würde es ermöglichen, gleichsam rein induktiv, einen tieferen Einblick in das Wechselspiel der gestaltenden Faktoren zu gewinnen. ROVERETO geht dagegen mehr deduktiv vor, indem er, wenigstens im ersten Teil des zweiten Bandes, diese gestaltenden Faktoren zur Einteilung benutzt. Die Überschriften der ersten Kapitel lauten entsprechend: 1. die vulkanische Landschaft, 2. die glaziale Landschaft, 3. die Karstlandschaft (unterirdische Morphologie), 4. Wüste und Steppe. Im zweiten, allerdings nicht besonders ausgeschiedenen Teil, sind, im Gegensatz dazu, die Überschriften rein morphologisch bestimmt. 5. Ebene, 6. Hügel und Mittelgebirge, 7. Hochgebirge, 8. Küste, Inseln, Meeresgründe. Es werden mithin teils klimatische Ursachen (Eiszeit und Wüste), teils endogene Kräfte (Vulkanismus), teils Gesteinseigentümlichkeiten (Karst), teils die äußeren Formen zur Gliederung benutzt; es braucht kaum betont zu werden, daß eine einheitliche Fassung dabei nicht möglich ist und daß Wiederholungen dadurch nicht zu vermeiden sind. Diese Bemerkungen sollen keine Ablehnung der Roveretoschen Darstellungsweise bedeuten; sie zeigen lediglich, wie schwer es ist, die Vielgestaltigkeit der Oberflächenformen einem brauchbaren und übersichtlichen Schema unterzuordnen.

Im Einzelnen fällt wieder die auf italienische Beispiele zugeschnittene Art der Darstellung auf, mit allen ihren Mängeln und Vorzügen. Eine restlose Freude macht wieder das vorzügliche Bildermaterial, vorwiegend eigenen Aufnahmen des Verf.s entstammend. Insbesondere kann die Darstellung der vulkanischen Landschaft in dieser Hinsicht als wohlgelungen bezeichnet werden. Die Schilderung des glazialen Formenschatzes geht naturgemäß von den Alpen aus und bringt sehr hübsches Material aus den bei uns wenig bekannten italienischen Westalpen (insbesondere aus der Gruppe des Gran Paradiso). Die Vereisungsspuren der Mittelgebirge und der Tiefebene sind dagegen für unser Gefühl zu kurz behandelt; man geht wohl mit der Annahme nicht fehl, daß diese Landschafts-

formen dem Verf. weniger vertraut sind. Interessant sind die Beobachtungen über Gletscherbewegungen in der Ortlergruppe, gemacht an einem während des Krieges im Zebrugletscher getriebenen Stollen. Hierbei sind besonders die verschiedene Schnelligkeit der Bewegung in den einzelnen Teilen des Gletschers und die Abhängigkeit des Eisbeschaffenheit von der Bewegung sehr bemerkenswert. Sehr ausführlich ist dann wieder die Behandlung des Karstphänomens und der ,,unterirdischen Morphologie.“ Man könnte allerdings darüber streiten, ob diese immerhin rein lokale Formgebung den anderen Faktoren gleichwertig gegenübersteht; für andere Länder ist ihre Bedeutung jedenfalls geringer, als für Italien. Die demgegenüber etwas kurz ausgefallene Beschreibung von Wüste und Steppe zeigt auch, wie stark die regional italienische Einstellung des Verf. ist.

Im zweiten Teil tritt dieser Charakterzug womöglich noch deutlicher hervor. Wenn ROVERETO die Hügellandschaft als durch jüngste Gebirgsbildung geschaffen definiert, das Mittelgebirge dagegen als Resultat älterer Gebirgsbildung und viel späterer Erosion betrachtet, so mag diese Einteilung für Italien einen Sinn haben, wir Nordeuropäer vermögen damit aber herzlich wenig anzufangen. Insbesondere ist ja für uns die glaziale Moränenlandschaft eigentlich *der* Typus eines Hügellandes und eine tektonische Trennung von Hügelland und Mittelgebirge scheint mir auf der angegebenen Basis unmöglich. Man käme auf diesem Wege folgerichtig dazu, z. B. den Schwarzwald als Hügellandschaft zu bezeichnen, da er nach einer pliozänen Verebnung erst in jüngster Vergangenheit emporgestiegen ist. Überhaupt kommt der geologisch und morphologisch wohlumschriebene Typus der mitteleuropäischen Mittelgebirge bei ROVERETO entschieden zu kurz; eine ausführlichere Analyse hätte ihn gerade hier vielleicht zu einer etwas modifizierten Darstellung geführt.

Einige Bedenken verursacht dann auch die Abtrennung der Hochgebirge von den Mittelgebirgen; schon die Beschränkung der Hochgebirge auf Höhenzüge von mindestens 3000 m scheint mir zweifelhaft. Wenn ferner die Steilwandbildung im Gegensatz zur Gehängebildung, die Grobschuttbildung im Gegensatz zu eluvialer Bodenbildung, endlich der hervorragende Einfluß struktureller Eigentümlichkeiten hervorgehoben werden, so ist das zweifellos bedingt richtig, aber meines Erachtens zu einer Definition und Abgrenzung des Begriffes Hochgebirge kaum ausreichend. Alle diese Faktoren hängen neben der Höhe so stark von der geographischen Breite und vom Klima ab, daß sie zu einer eindeutigen Definition kaum ausreichen.

Durch diese kurzen Bemerkungen ist der Charakter des Buches klar umschrieben. Es ist wertvoll und interessant, weil es den Formenschatz der appeninischen Halbinsel in einer für uns neuen Ausführlichkeit behandelt und daher als wesentliche Ergänzung unserer Kenntnisse dienen kann. Als Leitfaden für die Morphologie der ganzen Erde ist es aber zu einseitig, da insbesondere der ,,Mitteleuropäer“ nicht auf seine Kosten kommt. Methodisch bleibt es, trotzdem gerade im ersten Teil die geologische Orientierung des Verf. stark hervortritt, auf einem Mittelweg zwischen Geologie und Oberflächenbeschreibung stecken, ohne die befreiende Synthese zu finden. Diese Synthese ist allerdings überhaupt noch eine Aufgabe der Zukunft.

Dem Buche ist ein ausführlicher ,,analytischer Index“ für beide Bände beigefügt.

S. v. BUBNOFF, Breslau.

RASSOW, BERTHOLD, **Die chemische Industrie.** (Aus der Sammlung ,,Die Deutsche Wirtschaft und ihre Führer“, Bd. 1.) Gotha: Flamberg Verlag 1925. XIX, 131 S. 21 × 15,5 cm. Preis geh. 3,50, geb. 4,— Goldmark.

In einem einleitenden Aufsatz betont der Herausgeber dieser Sammlung, KURT WIEDENFELD, daß es für eine Gesundung der Deutschen Wirtschaft dringend erforderlich sei, einen Ausgleich zwischen den Klassen und Schichten anzubahnen. In dieser Absicht soll auf den verschiedensten Gebieten des Wirtschaftslebens die Bedeutung der führenden Persönlichkeit für die Entwicklung der Industrie objektiv dargestellt werden, um ,,den Kampf zwischen Kapital und Persönlichkeitsbetonung aus der Sphäre des Gefühls in die des Urteils hineinheben“ zu können.

Für die Bearbeitung dieser Aufgabe im Bereich der chemischen Industrie war kaum ein Besserer zu finden als BERTHOLD RASSOW, der — selbst Wissenschaftler — als langjähriger Generalsekretär des Vereins Deutscher Chemiker Gelegenheit hatte, nicht nur die chemische Technik gründlich in ihrem ganzen Umfange kennen zu lernen, sondern auch mit den meisten ihrer bedeutenden Persönlichkeiten in nahen Verkehr zu kommen, und der dabei gleichzeitig die Interessen der Arbeitgeber und der Arbeitnehmer zu vertreten und auszugleichen hatte.

Im ersten Hauptteil seiner Schrift schildert RASSOW die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Deutschen chemischen Industrie in den Zeiträumen bis zum Eintritt Deutschlands in den Wettbewerb, bis zum Ausgang des neunzehnten Jahrhunderts, bis zum Beginn des Weltkrieges und während und nach dem Kriege. Der zweite und im Rahmen dieser Sammlung wichtigere Hauptteil erzählt vom wirtschaftlichen Aufbau der Deutschen chemischen Industrie, von ihren Begründern und Führern. Die Besonderheiten der chemischen Wirtschaft und ihrer Leitung werden im ersten Abschnitt besprochen; dann folgen: Statistik, die Gemeinschaftseinrichtungen (wirtschaftliche, technische, wissenschaftliche Vereine), Kartelle und Verbände der chemischen Industrie, eine Charakteristik der Persönlichkeit und des Wirkens einer Anzahl ihrer Führer und zum Schluß ein Rundgang durch die Anlage Leverkusen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Vor etwa zwei Jahren wurde in dieser Zeitschr. (11, 75. 1923) ein Buch von SVANTE ARRHENIUS ,,Die Chemie und das moderne Leben“ angezeigt, das das Ziel verfolgt, die über das Wesen der Chemie mangelhaft unterrichteten weiten Kreise aufzuklären und den Gedanken zu verbreiten, daß die Chemie *die* Wissenschaft ist, ,,die mehr als jede andere der gegenwärtigen materiellen Kultur zugrunde liegt.“ Die Rassowsche Schrift wird — wenn auch mit anderen Mitteln — in demselben Sinne wirken können. Die Darstellung beschränkt sich auf die Hauptgebiete der chemischen Technik: Anorganische Großindustrie, Organische Präparate, Teerfarbstoffe, Heil- und Desinfektionsmittel, Ätherische Öle und Riechstoffe, Sprengstoffe; sie ist sehr klar und wird auch im Ganzen dem Nichtchemiker verständlich sein; dem wissenschaftlichen und technischen Chemiker aber, der doch schließlich immer in irgendeiner Weise Spezialist ist, bietet sie einen willkommenen Überblick von hoher Warte. Besonders gelungen erscheint die Schilderung der führenden Persönlichkeiten, deren Eigenarten scharf herausgearbeitet sind.

Ob nun freilich diese Schrift in dem besonderen Sinne des Herausgebers der Sammlung wirksam sein wird,

erscheint mir aus leicht erkennbaren Gründen — die aber nicht in ihr selbst liegen — zweifelhaft; in jedem anderen Sinne aber wird sie Chemikern und Nichtchemikern von Nutzen sein, und schon ahne ich einen späteren Historiker der technischen Chemie des 20. Jahrhunderts, der schmunzelnd feststellt: „Endlich ein Buch, aus dem man glatt abschreiben kann.“

I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Über das Bogenspektrum des Rhodiums.

Nachdem in letzter Zeit die Analyse des Kobalt[1])- und Nickelspektrums[2]) gelungen ist und somit nunmehr sämtliche Bogenspektren der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems in Multipletts geordnet sind, wobei sich bezüglich der spektroskopisch festgestellten Grundbahnen Unstimmigkeiten mit BOHRS Theorie des periodischen Systems (z. B. bei Ti und V) und mit GERLACHS Atomstrahlversuchen (bei Fe und Ni) ergeben haben, dagegen hinsichtlich der Multiplettstruktur dieser Spektren, die von SOMMERFELD und LANDÉ entwickelten Gesetze der Multipletts erster Stufe und ihrer Zeeman-Effekte und ferner der spektroskopische Wechselsatz bei Bogen- und Funkenspektren dieser Reihe sich glänzend bewährt haben, scheint es von besonderem Interesse, Aufschlüsse über den Bau der komplexen Spektren der folgenden Horizontalreihe zu erlangen.

Zur Untersuchung wurde das Rhodiumspektrum gewählt, weil in diesem Spektrum ausgezeichnete, von KAYSER[3]) ausgeführte Messungen vorliegen und von PURVIS[4]) einige Zeeman-Effekte gemessen sind. Die Zeemaneffekt-Messungen, welche vor etwa 20 Jahren mit unzureichenden experimentellen Hilfsmitteln ausgeführt worden sind, konnten begreiflicherweise nur qualitativ zur Prüfung der Termordnung herangezogen werden. Das Erscheinen oder Fehlen der Nullkomponente in der Bildmitte war mit unserer Quantenzahlzuordnung zu den Termen bis auf einige Zweifelsfälle im Einklang. Im hiesigen Institut sind neue Zeeman-Effekt-Messungen am großen Konkavgitter im Gange. Im folgenden seien die Ergebnisse der vorläufigen Untersuchung kurz zusammengestellt.

Der spektroskopische Wechselsatz gilt auch für das Rhodiumspektrum: Es wurden Quartetts, Dubletts und Interkombinationen zwischen diesen beiden Termsystemen nachgewiesen. Terme höherer Vielfachheit konnten noch nicht sichergestellt werden. Wie in den Bogenspektren der Eisengruppe sind die bisher gefundenen Terme des Rh-Spektrums sämtlich verkehrt. — Quartetterme sind im folgenden mit kleinen lateinischen, Dubletterme mit großen lateinischen Buchstaben bezeichnet.

Der Grundterm des Spektrums ist ein f-Term. Es mag hier genügen, als Multiplettbeispiel eine Grundtermkombination ($f\,d$) anzugeben:

d^1 \ f^1	$^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$		$^9/_2$
$^1/_2$	3612,621 (5r) 27674,00						
	749,39						
$^3/_2$	3713,156 (4r) 26924,71	*874,54*	3596,343 (4r) 27799,25				
	1537,62		*1537,72*				
$^5/_2$	3938,05 (1) 25387,09	*874,44*	3806,920 (4) 26261,53	*1068,04*	3658,148 (8r) 27329,57		
			1784,36		*1784,25*		
$^7/_2$			4084,442 (2) 24477,17	*1068,15*	3913,657 (4) 25545,32	*1530,00*	3692,506 (10r) 27075,32

λ_{Luft} im Rowlandsystem und Intensitäten nach KAYSER, nur λ 3938,05 ist den Messungen von EXNER und HASCHEK entnommen; $\nu_{vak.\ int.}$;

Intervallregel:
- für f^1 beob. 9 : 6,3 : 5,1; theoret. 9 : 7 : 5
- für d^1 beob. 7 : 6 : 2,9; theoret. 7 : 5 : 3

Auf den Grundterm folgen in geringem Abstande zunächst ein $\overline{D}$-Term, dann ein $\overline{d}$-Term und darauf ein zweiter $\overline{D}$-Term. Sie kombinieren nach den bekannten Auswahlregeln mit einer Reihe von höher liegenden Termen $\overline{p}$, $\overline{P}$, d, D, $\overline{f}$ und $\overline{F}$. Die Zusammenfassung der einzelnen Kombinationsniveaus zu Komplextermen machte Schwierigkeiten und war in mehreren Fällen nicht eindeutig, Zeemaneffekt-Beobachtungen werden hier Klarheit schaffen.

Insgesamt sind bisher etwa 50 Multipletts analysiert. Sie umfassen ungefähr 400 Linien des Bogenspektrums. Gemessen sind insgesamt etwa 1500 Linien (Bogen- und Funkenlinien). Es sind also beinahe 30% der Rh-Linien geordnet. Demnächst soll an anderer Stelle ausführlicher über das Spektrum berichtet werden.

Die Kenntnis der tiefsten Energiestufe des Spektrums erlaubt es, über das Aufspaltungsbild des Rhodiums im Stern-Gerlach-Versuch etwas auszusagen. Es sollte bestehen aus 10 Streifen, und zwar je 5 rechts und links von der Bildmitte, welche selbst keinen Streifen hat. Aus dem Abstande aufeinanderfolgender Streifen wird auf einen Unterschied des magnetischen Momentes von $1^1/_3$ Magnetonen geschlossen. Es sei jedoch bemerkt, daß außer Atomen im Grundzustande auch solche zum Aufspaltungsbild beitragen werden, welche durch Temperaturanregung in metastabilen Zuständen sich befinden. Da im Rh-Spektrum tiefliegende, metastabile Terme vorhanden sind, wird durch Überlagerung ihrer Aufspaltungsbilder ein resultierendes Bild herauskommen, welches von dem der tiefsten Energiestufe möglicherweise abweichen wird. Theoretisch hat das Rhodiumatom im Grundzustande ein magnetisches Moment von 6 Magnetonen. — Dies-

[1]) F. M. WALTERS, Journ. of the Wash. Acad., Okt. 1924; K. BECHERT und M. A. CATALÁN, Zeitschr. f. Physik (im Erscheinen).

[2]) K. BECHERT und L. A. SOMMER, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. (im Erscheinen).

[3]) H. KAYSER, Abhandl. d. Berl. Akad. 1897.

[4]) J. E. PURVIS, Proc. of the Cambr. Phil. Soc. 13, 325. 1904—1906.

bezügliche Beobachtungen am Rhodium sind noch nicht ausgeführt worden.

Göttingen, L. A. SOMMER.
2. Physikalisches Institut,
im März 1925.

Zur Stärke der Halogenwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung.

E. SCHREINER hat aus Analogiebetrachtungen[1]) und Refraktionsmessungen[2]) die Dissoziationskonstanten der Halogenwasserstoffsäuren in Wasser abzuschätzen versucht. Hier soll gezeigt werden, zu welchen Werten gewisse Regelmäßigkeiten führen, die für die Löslichkeit der Ester dieser Säuren in Wasser bestehen, wenn man ihre Gültigkeit auch für die Säuremoleküle annimmt.

Diese Regelmäßigkeiten für die Wasserlöslichkeit der Ester ersieht man aus der folgenden Tabelle. Hier bedeutet: p = Dampfdruck des fl. Esters in mm Hg [Messungen von A. REX[3])]; c = Konzentration des Esters in Millimol/Liter in gesättigter wässeriger Lösung [Messungen ebenfalls von REX, berechnet von HORIBA[4])]; λ = Quotient $\frac{p}{c}$; V = Molekularvolumen des fl. Esters.

Löslichkeitsverhältnisse der Halogenwasserstoffester in Wasser.

	Stoff	p	c	$\lambda = \frac{p}{c}$	V	$\frac{\lambda}{V} \cdot 10^2$
a) bei 0°:	CH_3J	141	110	1,3	60,8	2,1
	C_2H_5J	41	28,2	1,5	78,5	1,9
	C_3H_7J	12	6,7	1,8	95,3	1,9
	C_2H_5Br	165	97,5	1,7	72,8	2,3
	C_3H_7Br	42	24,2	1,7	88,9	1,9
	C_3H_7Cl	115	47,7	2,4	85,7	2,8
b) bei 20°:	CH_3J	331	99,3	3,3	62,5	5,5
	C_2H_5J	107	25,8	4,2	80,4	5,3
	C_3H_7J	35	6,3	5,6	97,6	5,8
	C_2H_5Br	386	83,3	4,6	74,7	6,4
	C_3H_7Br	111	19,9	5,6	91,0	6,3
	C_3H_7Cl	280	34,6	8,1	88,0	9,4

Die für die Löslichkeit des Esterdampfes kennzeichnende Konstante λ ist hiernach offenbar für alle Stoffe von *gleicher Größenordnung*. Bei 0° ist sie etwa 2, bei 20° meist dreimal größer. Innerhalb der J-Reihen ist λ roh proportional zu V, ein Verhalten, das wir als Anhaltspunkt für die Verhältnisse in der Cl-Reihe benutzen wollen.

Nimmt man an, daß sich die Säuremoleküle in die Regelmäßigkeit der Ester einfügen, dann hat man in dem Dampfdruck der Moleküle HCl, HBr, HJ über den wässerigen Lösungen ein Maß für die Konzentration dieser Molekülarten in der wässerigen Phase. Für sehr konzentrierte Lösungen aller drei Stoffe liegen zwar direkte Dampfdruckmessungen vor[5]); doch ziehen wir vor die Berechnung für mäßig verdünnte Lösungen vorzunehmen, wo es sich um leichter übersehbare Verhältnisse handelt. Hierzu ist bisher nur der Fall des HCl brauchbar, weil hier allein genügende Messungen (elektrometrische) der freien Verdünnungsenergie bei 25° vorliegen[1]), die eine Berechnung der HCl-Dampfdrucke über beliebig verdünnten Lösungen gestatten.

Um die Konstante λ für das Molekül HCl zu ermitteln, haben wir zunächst ein λ für C_3H_7Cl und 25° zu wählen[2]): da λ von 0° bis 20° deutlich steigt — von 2,4 bis 9,4 — soll für 25° $\lambda = 11$ benutzt werden. Weiter folgt aus der oben angedeuteten Annahme über den Einfluß des Mol.-Vol.:

$$\lambda_{HCl} = \lambda_{C_3H_7Cl} \cdot \frac{V_{HCl}}{V_{C_3H_7Cl}}$$

Für V_{HCl} nehmen wir nicht das Mol.-Vol. des flüssigen HCl, das durch Assoziation entstellt sein kann, sondern bilden die Differenz aus $V_{C_3H_7Cl}$ und dem dreifachen Betrag des CH_2-Voluminkrementes; für 20° ist so $V_{C_3H_7Cl} = 88$ und $V_{HCl} = 37$ und das Verhältnis der entsprechenden Größen bei 25° ist mit dem bei 20° praktisch identisch. Hieraus folgt

$$\lambda_{HCl}^{25°} = 11 \cdot \tfrac{37}{88} = 4{,}6 \,.$$

Dieser Verteilungskoeffizient gilt für ionenfreie Lösungen und kann im Rahmen unserer größenordnungsmäßigen Abschätzung in ionenarmen noch als genügend richtig angesehen werden. Aus den Angaben von LINHART[1]) folgt für eine 0,01 n HCl-Lösung der Dampfdruck bei 25°:

$$p_{HCl} = 2{,}7 \cdot 10^{-8} \text{ mm};$$

dies ergibt für die Konzentration $c_{(HCl)}$ von (HCl) in der wässerigen Phase:

$$c_{(HCl)} = 0{,}59 \cdot 10^{-8} \text{ (Millimol/Liter)}$$
$$= 0{,}59 \cdot 10^{-11} \text{ (Mol/Liter)}^{3)}.$$

Da hier $C_{H^+} = C_{Cl} = 0{,}01$; $f_a = 0{,}92$, bekommt man für die Größe:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Cl^-} \cdot f_a^2}{c_{(HCl)}}$$

eine Zahl der Ordnung 10^7.

Über das Gewicht dieser Schätzung ist etwa zu sagen, daß sie zwar nicht weit entfernt von aber doch noch über der von SCHREINER früher[4]) gegebenen Höchstgrenze 10^6 liegt. Doch ist einstweilen noch schwer zu beurteilen, wie eindeutig die dort angewandten

[1]) E. SCHREINER, Zeitschr. f. phys. Chemie 111, 419. 1924.

[2]) E. SCHREINER, Die Naturwissenschaften 13, 245. 1925.

[3]) A. REX, Zeitschr. f. phys. Chemie 55, 358. 1906.

[4]) SHINKICHI HORIBA, Trans. Far. Soc. 15, 178. 1920.

[5]) z. B. S. J. BATES und H. D. KIRSCHMAN, Journ. americ. chem. soc. 41, 1991. 1919.

[1]) G. A. LINHART, Journ. americ. chem. soc. 39, 2601. 1917.

[2]) Die Löslichkeit des CH_3Cl in Wasser nach einer alten Messung von DUMAS und PELIGOT (Ann. d. chem. 15, 17. 1829) paßt gut zu der hier für die Cl-Ester gewählten Zahl λ; sonst sind Daten zur Kontrolle nicht vorhanden.

[3]) Es ist vielleicht von Interesse, hervorzuheben, daß nach der ursprünglichen Form der Arrheniusschen Dissoziationstheorie in dieser Lösung sein mußte: $c_{(HCl)} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Mol/Liter); d. h. hiernach wäre beim HCl der Wert

$$\lambda = \frac{p}{c} = \frac{5{,}9 \cdot 10^{-12}}{2{,}5 \cdot 10^{-4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$$

oder HCl müßte gegenüber den Estermolekülen eine Anomalie von 7—8 Zehnerpotenzen in der Verteilung zwischen Dampf- und Wasserphase aufweisen.

[4]) E. SCHREINER, Ztschr. f. phys. Ch. 111, 419, 1925.

Analogiebetrachtungen sind, ebenso wie ja auch die Bedeutung der refraktrometrischen Messungen gewiß noch nicht vollständig klar ist. Immerhin muß aber zugestanden werden, daß die ersten Glieder vieler homologer Reihen gewisse Anomalien gegenüber den höheren Gliedern zeigen; in unserem speziellen Falle der Wasserlöslichkeit wäre zweifellos eine verhältnismäßig *zu große Löslichkeit* zu erwarten, da die Kleinheit der Moleküle polare Assoziation mit den Wasserdipolen begünstigen wird[1]). Gerade aber ein solches Verhalten wäre geeignet, unseren oben abgeleiteten Wert zu verkleinern und ihn vielleicht in den von SCHREINER angegebenen Bereich zu verschieben.

[1]) Siehe z. B. Zeitschr. f. phys. Chemie 113, 11f. 1924.

Schließlich sei bemerkt, daß aus der Tabelle die gleiche Größenordnung von λ für analoge Verbindungen mit *verschiedenem* Halogen folgt. Eine annähernde Vergleichbarkeit wurde ebenfalls von SCHREINER früher schon vermutet und es scheint also recht wahrscheinlich, daß die Stärke der Säuren in Wasser in der Reihenfolge $HCl \rightarrow HBr \rightarrow HJ$ ansteigt, da sich ja in 6 n-Lösungen die Dampfdrucke der Moleküle wie $1 : \frac{1}{100} : \frac{1}{250}$ verhalten.

Kopenhagen, den 28. März 1925.

L. EBERT.

Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien 1924.

Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse.

10. Januar.

Das k. M. Prof. E. HEINRICHER übersendet eine Abhandlung des Assistenten Dr. ARTUR PISEK, betitelt: **Antherenentwicklung und meiotische Teilung bei der Wacholdermistel** (*Arceuthobium oxycedri* [*D C*] *M B*); **Antherenbau und Chromosomenzahlen von** *Loranthus europaeus* Jacq. In Übereinstimmung mit STAEDTLER wird festgestellt, daß *Arceuthobium* ein Exothecium besitzt, indem die Epidermis der Antheren allein als Öffnungsmechanismus ausgebildet wird. Hingegen sind sterile Septen, wie sie STAEDTLER in jungen Antheren zu finden glaubte, tatsächlich nicht vorhanden, vielmehr wird das sporogene Gewebe von Anfang als einheitlicher, in sich geschlossener Ring, um einen zentralen Strang sterilen Gewebes (die „Columella") angelegt. Der eigentümliche Antherenbau läßt sich also ontogenetisch nicht auf Verschmelzung mehrerer Sporangienanlagen zurückführen. Wohl aber kann man die Anthere als auf ein Mikosporangium reduziert auffassen. Die meiotische Teilung der Pollenmutterzellen zeigt, offenbar infolge ungünstiger Ernährung des Parasiten durch seine Wirtspflanzen, mitunter eigenartige Störungen. Im Baue der Antherenwand *Loranthus europaeus* finden sich Anklänge an das Verhalten gewisser ausländischer Vertreter der Gattung.

Das w. M. R. WEGSCHEIDER legt zwei Arbeiten von Herrn RUD. ANDREASCH, Hofrat i. R. in Graz, vor:

1. **Notiz zur Kenntnis der Parabansäuren.**
2. **Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren**, 2. Mitteilung.

In der ersten Notiz wird gezeigt, daß bei der Behandlung von Thioharnstoff mit Cyangas der erstere in ganz abweichender Form krystallisiert, indem goldgelbe Schuppen auftreten, die aber beim Umkrystallisieren in die gewöhnliche Form des Thioharnstoffes übergehen. Eine Anlagerung von Cyan findet nicht statt. — In der zweiten Arbeit wurden folgende Verbindungen beschrieben: carbamid-α-sulfopropionsaures K, α-Brompropionylphenylharnstoff, phenylcarbamid-α-sulfopropionsaures K, α-Bromisovaleryläthylharnstoff, Isovaleryläthylharnstoff, ferner das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Acetamidsulfosäure: $H_2N \cdot CO \cdot CH_2SO_2H$.

17. Januar.

Das w. M. R. WEGSCHEIDER überreicht folgende Abhandlungen:

III. Mitteilung. **Die Elektrolyse von Blei-Cadmium, bzw. Blei-Natrium-Legierungen,** von ROBERT KREMANN, ROBERT KIENZL und RUDOLF MARKL. Bei Stromdichten der Größenordnung von 1 Amp./qmm reichert sich Blei an der Anode, Cadmium bzw. Natrium an der Kathode an.

IV. Mitteilung. **Die Elektrolyse von Quecksilber-Natrium-Legierungen,** von ROBERT KREMANN, RICHARD MÜLLER und HUBERT KIENZL. Bei der Elektrolyse reichert sich Na an der Kathode, Hg an der Anode an. Die Elektrolyseneffekte steigen mit steigender Stromdichte an und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert, der rund bei 9% liegt. Auch ergab sich, daß unterhalb einer gewissen für das untersuchte Metallpaar charakteristischen Grenzrohrlänge (hier etwa 35 cm) mit sinkender Rohrlänge die Elektrolyseneffekte abnehmen, infolge des stärkeren Hervortretens der Rückdiffusion.

V. Mitteilung. **Die Elektrolyse von Legierungen des Quecksilbers mit Kalium, Calcium und Cadmium,** von ROBERT KREMANN, RICHARD MÜLLER und HUGO ORTNER. Bei diesen Systemen beobachtet man gleichfalls mit der Stromdichte und unterhalb der Grenzrohrlänge mit der Rohrlänge ansteigende Effekte in dem Sinne, daß K, Ca und Cd an der Kathode, Quecksilber an der Anode sich anreichern. Bei gleichem molaren Verhältnis der Legierung sind cet. paribus die Effekte bei den Kalium-Quecksilber-Legierungen größer als bei den Natrium-Quecksilber-Legierungen.

17. Januar.

Prof. LUDWIG MOSER legt folgende Abhandlung vor: **Zur Kenntnis der festen Arsenhydride,** von LUDWIG MOSER und ALFRED BRUKL. Über das Vorhandensein *fester* Arsenhydride liegen einige einander widersprechende ältere Angaben vor; in neuerer Zeit haben sich nur RECKLEBEN und SCHEIBER mit dem Gegenstande befaßt. Sie erhielten festes *Diarsendihydrid* As_2H_2. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab *vollständige Übereinstimmung* mit den Erfahrungen von RECKLEBEN und SCHEIBER, auch wir erhielten so ein braunes Arsenhydrid. Weit einfacher aber läßt sich dieser Stoff dadurch herstellen, indem man Wasser mit Arsenwasserstoffgas sättigt und dieses einer allmählichen Oxydation mit Luft unterwirft. Das Atomverhältnis von Arsen zu Wasserstoff in dem braunen Arsenhydrid wurde mit Sicherheit als 1 : 1 erkannt. Unter Berücksichtigung der Art seiner Bildung (durch Oxydation aus AsH_3) ist es wahrscheinlich, daß ihm die Formel As_2H_2, und nicht AsH zukommt, da das Arsen in dieser letzteren Verbindung einwertig sein müßte. *Diarsendihydrid* ist ein brauner, amorpher Stoff, der sich sowohl im feuchten, wie auch im trockenen Zustande rasch zu grauem Arsen oxydiert.

24. Januar.

Dr. G. Götzinger: **Bericht über morphologische Beobachtungen am großen Bergrutsch des Grasberges im Attergau, Oberösterreich.** Im Januar 1923 ging hier im Flysch einer der größten bisher beobachteten Bergrutsche mit zahllosen Rissen und Rasenfalten im Ausmaß von 50 ha infolge Durchfeuchtung ab, wobei bei Deformationen von Wegen Verschiebungen von 50 m und darüber eintraten. Dabei wurde auch ein Teichboden gefaltet und schräg gestellt. Dem Einsinken des Berges in der Mitte entspricht eine Aufbauchung in Wülsten unten. Zwecks Nachmessung der Bodenbewegungen wurden 2 Querprofile durch Pflöcke markiert. Rutschungen haben den Berg schon früher heimgesucht.

7. Februar.

Das k. M. Egon Schweidler übersendet zwei Arbeiten:

1. **Über die Charakteristik des Stromes in schwach ionisierten Gasen,** von E. Schweidler. Es wird zunächst kurz rekapituliert: 1. Die alte Näherungsformel J. J. Thomsons für die Stromspannungscharakteristik in einem ionisierten Gase. 2. Die bereits experimentell geprüfte „lineare" Wiedervereinigungsformel, die in einem schwach ionisierten Gase mit größerem Gehalt an Adsorptionskernen gilt. 3. Es wird die Charakteristik bei linearer Wiedervereinigung berechnet und Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Sättigungsdefizit des Stromes abgeleitet sowie der Begriff der „Halbierungsspannung" (50% Sättigung entsprechend) eingeführt. Es wird auf die Anwendbarkeit für luftelektrische Messungen hingewiesen.

2. **Experimentelle Untersuchungen über die Charakteristik des Stromes in schwach ionisierten Gasen,** von W. Schlenck. Es wurde in einem Zylinderkondensator als Ionisationsgefäß unter Verwendung eines Quadrantenelektrometers die Stromspannungskurve aufgenommen und daraus durch Darstellung der Funktion $\lambda = f(i)$ gefunden, daß sie der Form der Charakteristik bei linearer Wiedervereinigung entspricht.

Das k. M. Prof. Stefan Meyer übersendet zwei Abhandlungen, betitelt:

1. **Über die Zerfallskonstante von RaA,** von Marietta Blau. Die experimentelle Neubestimmung lieferte die Zerfallswahrscheinlichkeit $\lambda = 0{,}2273 \pm 0{,}0007\ \text{min}^{-1}$; die Halbierungszeit $T = 3{,}05 \pm 0{,}009$ min.

2. **Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 162. Über die Zusammensetzung der Bröggerite und den genetischen Zusammenhang zwischen Thor und Uran,** von Wilhelm Riss. Zahlreiche Analysen an einzelnen Krystallindividuen ergaben: Idiomorphe Bröggerite sind wahrscheinlich alle, sicher zum Teil, älter als die Gänge, in denen sie auftreten, Da es auch nicht idiomorphe Bröggerite gibt, so bleibt die Frage offen, ob diese zur Altersbestimmung von Pegmatitgängen brauchbar sind, respektive ob die Gänge selbst wirklich so große Altersunterschiede haben, wie sie anscheinend den Krystallen von Raade und Moss zukommen. Die vorliegenden Untersuchungen widersprechen einem genetischen Zusammenhang zwischen Thor und Uran nicht.

Prof. Dr. Karl Brunner übersendet folgende im chemischen Institut der Universität Innsbruck ausgearbeitete Abhandlungen:

1. **Über ein Dimethyltetraoxyanthrachinon,** von Gilbert Flumiani. Das schon vor Jahren von K. Brunner durch Erwärmen von Homooxysalicylsäure mit Schwefelsäure hergestellte Kondensationsprodukt der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ wurde als Dimethyltetraoxyanthrachinon sichergestellt.

2. **Zur Kenntnis der Diacylamine,** I. Mitteilung, von Karl Brunner, Walfried Seeger und Stephanie Dittrich. Es wurde erkannt, daß Diacetamid mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin, bei dem aus theoretischen Gründen eine Triazolbildung nicht zu erwarten war, eine bisher unbekannte Base bildet, die sich als Methylphenyläthenylhydrazidin erwies. Ferner wurde festgestellt, daß Dibenzamid mit Anilin und Diphenylamin zu Amidinen gelangen läßt.

Privatdozent Dr. Otto Storch überreicht eine Arbeit mit dem Titel: **Libellenstudien I.** (Aus der Biologischen Station in Lunz, N.-Ö., und dem II. Zoologischen Institut der Universität Wien.) Es gelang mir während meines Aufenthaltes an der Biologischen Station in Lunz, N.-Ö., die bisher nicht bekannte Art der Eiablage von *Somatochlora metallica* zu beobachten, einer anisopteren Odonate, welche am Lunzer Untersee ziemlich häufig ist. Während die ihre Eier in Pflanzengewebe einbohrenden Libellen die Eiablage stets *sitzend* vollführen, geschieht sie bei den Tieren mit exophytischer Eiablage im *Fluge*. Die exophytische, im Fluge erfolgende Eiablage spielt sich niemals in Form eines einfachen sorglosen Fallenlassens der Eier aus der Luft ab, sondern es findet stets eine Übergabe der Eier in oder auf ein bestimmtes Substrat (in Wasser, in feuchte Erde, auf Pflanzen) durch das auf den Flügeln befindliche Tier statt, zu welchem Zwecke bei den verschiedenen Formen ein typisches, in seinem Mechanismus sehr kompliziertes Flugbenehmen ausgebildet ist.

Das w. M. Felix M. Exner legt folgende Abhandlung vor: **Über die Auslösung von Kälte- und Wärmeeinbrüchen in der Atmosphäre.** Bei geeigneten Horizontalbewegungen ist ein Nebeneinanderlagern kalter und warmer Luftmassen möglich, ohne daß die kalte schwerere Masse unter die wärmere einfließt. Diese Gleichgewichtsbewegung ist im allgemeinen nicht vorhanden, vielmehr treten sehr häufig in höheren Breiten Kälteeinbrüche auf, die dann wieder von Wärmeeinbrüchen abgelöst werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Beschleunigung berechnet, welcher eine Luftmasse an der Grenzfläche von kalter und warmer Luft unterliegt.

14. Februar.

Ganzregenerate aus halbem Extremitätenquerschnitt (an *Triton cristatus*), von Paul Weiss. Gelegentlich der Untersuchung der seitlichen Regeneration an der Tritonenextremität war erhoben worden, daß schon ein Teil des Extremitätenquerschnittes imstande sei, distalwärts einen ganzen Fuß zu bilden. Da der Befund in Analogie zu den Ganzbildungen, wie sie aus halbierten Keimen in der Embryonalentwicklung erhalten werden, von Wichtigkeit schien, wurden zu seiner eingehenderen Erforschung weitere Versuche angestellt Es sollte untersucht werden, ob der in zwei Längshälften gespaltene Unterschenkel aus jeder dieser beiden Hälften einen ganzen Fuß zur Veranlagung zu bringen vermöchte. — Es ergab sich, daß der halbe Extremitätenquerschnitt aus sich eine *ganze* Extremität als Regenerat liefern kann. Unter Umständen werden an beiden halben Schnittflächen Halbregenerate angelegt, die als Mosaik ein Ganzregenerat ergaben.

Regeneration aus doppeltem Extremitätenquerschnitt (an *Triton cristatus*), von Paul Weiss. Es würde eine einheitliche Regenerationsfläche mit *zwei ganzen*,

jedoch zueinander *spiegelbildlichen* Extremitätenquerschnitten hergestellt. Aus dem Regenerationsblastem entwickelt sich dann eine durchaus *einheitlich gestaltete*, bilateral-symmetrische Anlage. Das fertige Regenerat besitzt auf einem einheitlichen, dem Unterschenkel entsprechenden Stammteil ein genau bilateral-symmetrisches Autopodium; die Symmetrieebene geht durch die ursprüngliche Symmetrieachse der Ausgangsschnittfläche. Beide an der Schnittfläche teilhabenden Komponenten haben ihre Determinationseinflüsse in gleicher Stärke geltend gemacht.

Das Stadium der Dopabildung für den Kokon der Blattwespe (*Lophyrus Pini* L.), von Iginio Schiacchitano. H. Przibram hat gefunden, daß in den Puppenkokonen von Blattwespen sich Dioxyphenylalanin (Blochs „Dopa") nachweisen läßt. Es wurde nun untersucht, zu welcher Zeit des Raupenlebens diese Reaktionen positiv ausfallen. Es ergab sich, daß bei der Afterraupe dieser Blattwespe die Dopa bloß während des Kokonspinnens auftritt, auf die Kokonfäden übergeht, aber aus der im Kokon zur Verpuppung schreitenden Raupe wieder verschwunden ist.

6. März.

Das w. M. R. Wegscheider überreicht eine Abhandlung: **Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Phthalonitril.** I. Mitteilung, von Richard Weiss und Ernst Freund. o-Phthalonitril mit Benzylmagnesiumchlorid gibt 3, 3-Dibenzyl-1-aminoisoindol, resp. tautomere 3, 3-Dibenzyl-1-iminophthalimidin. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein Diacetylderivat, das sich in ein Anhydrodiacetylderivat $C_{26}H_{22}ON_2$ und in Dibenzylphthalimidin überführen läßt. Wird das Dibenzylaminoisoindol der erschöpfenden Methylierung unterworfen, so entsteht N-Methyldibenzylphthalimidin.

13. März.

Das w. M. Hofrat E. Müller legt eine Arbeit von Josef Krames in Wien vor, betitelt: **Die Regelflächen dritter Ordnung, deren unendlichferne Kurve den absoluten Kegelschnitt doppelt oskuliert.** Die Ordnung der Striktionslinie einer algebraischen Regelfläche ist nach R. Sturm gleich der doppelten *Rangzahl* der Fläche. In seinen früheren Arbeiten zeigte der Verfasser, daß diese Kurve in verschiedener Weise in eine eigentliche Striktionslinie und in einzelne Erzeugende der Fläche zerfallen kann. In der vorliegenden Arbeit wird eine weitere Möglichkeit des Zerfallens der Striktionslinie nachgewiesen, nämlich die, daß eine im Endlichen liegende *Torsallinie mit unendlichfernem Kuspidalpunkt* im allgemeinen *einfach*, in besonderen Fällen *doppelt* gezählt zur Striktionslinie gehört.

3. April.

Das k. M. Prof. Stefan Meyer übersendet eine Abhandlung: **Über die maximale Reichweite der von Radium C ausgeschleuderten Partikeln**, von Dagmar Pettersson. Es werden Meßanordnungen beschrieben, mit denen eine Untersuchung der von L. F. Bates und J. St. Rogers gefundenen, nach ihrer Deutung aus Radium C stammenden, H- und α-Partikeln übernormaler Reichweite ausgeführt worden ist. Unter Verwendung von entgasten Metallfolien unmittelbar vor der Strahlenquelle, zur Absorption der normalen α-Teilchen, erhält man eine Anzahl von Partikeln beider Gattungen, die höchstens einigen Prozenten von der nach den erwähnten Verfassern zu erwartenden Zahl entspricht.

Das w. M. Hofrat R. Wettstein überreicht eine Arbeit: **Über insulinartige Stoffe und deren Wirkung auf den Kohlenhydratstoffwechsel.** (Vorläufige Mitteilung.), von M. Eisler und L. Portheim. Insulinartige Stoffe wurden in Pflanzen bereits von mehreren Forschern festgestellt. Wir haben eine solche Substanz aus den Samen von *Phaseolus multiflorus* durch Extraktion mit 65% siedendem Alkohol dargestellt (Gesamtextrakt). Sowohl der Gesamtextrakt als auch der Niederschlag setzt, bei intravenöser Injektion, den Blutzuckergehalt von Kaninchen innerhalb 2—3 Stunden um 20—45% herab, eine Senkung unter 0,05% fand nicht statt. Krämpfe und sonstige abnormale Erscheinungen wurden nicht beobachtet.

8. Mai.

Das k. M. Prof. F. Emich übersendet eine Abhandlung: **Zur Kenntnis der Paraorsellinsäure**, von Alfred Wagenhofer. Zweck der Arbeit war die Feststellung des Einflusses der Methylgruppe auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in mehrfach substituierten Benzoesäuren, wobei die Paraorsellinsäure als Ausgangsmaterial gewählt wurde.

Das k. M. Prof. Stefan Meyer übersendet eine Abhandlung: **Über die Messung der relativen Helligkeit von Szintillationen**, von Elisabeth Kara-Michailova und Hans Pettersson. Es wird eine Methode für die Bestimmung der relativen Helligkeit von Szintillationen beschrieben. Nach dieser Methode ergaben Szintillationen, erzeugt von „natürlichen" H-Partikeln, verglichen mit solchen von α-Partikeln aus Polonium ein Helligkeitsverhältnis von 1 : 2,7 Ein damit übereinstimmender Wert wurde mit den aus Quarz unter intensiver α-Bestrahlung ausgesandten Partikeln erhalten. Die Identität der letzterwähnten Partikeln mit Wasserstoffkernen erscheint demnach als erwiesen. Ferner wurde die Helligkeitsabnahme von RaC-Partikeln in dem letzten Zentimeter ihrer Flugbahn untersucht. Weitere Verwendungsmöglichkeiten der Methode werden angegeben.

Prof. Ludwig Moser überreicht eine Arbeit betitelt: **Die Darstellung von Seleniden aus Selenwasserstoff und Metallsalzlösungen**, von ihm und Kasimir Atynski. Entgegen der Arbeitsweise früherer Autoren, die stets so vorgingen, daß sie das Gas in die Metallösung einleiteten, wobei also stets *Metallion* im *Überschuß* vorhanden war, verfuhren Moser und Atynski derart, daß sie in die mit dem *Gase gesättigte Flüssigkeit* die Metallsalzlösung *tropfenweise* in einem geeigneten Apparat zuführten. Die Darstellung des Selenwasserstoffes erfolgte zumeist aus *Magnesiumselenid*. Dabei wurde je nach der Art des Metalles in *wässeriger*, *saurer*, *alkalischer*, manchmal auch in *alkoholischer* Lösung gearbeitet. Es gelang so, die Selenide einer großen Anzahl von Metallen darzustellen und unrichtige Angaben über ihre Zusammensetzung oder über ihre Eigenschaften richtigzustellen. Außerdem wurden die bisher noch unbekannten Selenide des *fünfwertigen* Arsens, des *zweiwertigen* Palladiums und *einwertigen* Goldes erhalten.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

*Hierzu eine Beilage von den Verlagsbuchhandlungen **Julius Springer in Berlin** und **Wien***

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9 / Verantwortlich für den Anzeigenteil C. Lemke, Berlin W / Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig